E. BERAL
M. ZAPAN

CHIMIE ANORGANICA

CHIMIE
ANORGANICĂ

EDITH BERAL
MIHAI ZAPAN

CHIMIE ANORGANICĂ

Ediția a treia

Revăzută și completată



Editura tehnică
București — 1963

Cartea cuprinde cunoştinţele damentale de chimie anorganică necesare înţelegerii şi însuşirii maalului din lucrările de tehnologie chimică de către tehnicienii din ducţie.

În primele capitole se tratează obleme de chimie generală ca: materia şi proprietăţile ei, legile de ă ale chimiei, teoria atomică şi moleculară, legile gazelor, noţiuni stoechiometric şi de termochimie, structura atomului şi nucleului omic, clasificarea elementelor, legăturile chimice, noţiuni de cinetică, luţii, disociaţia electrolitică etc.

Descrierea elementelor şi a coruşilor este orientată după dezvoltarea actuală a chimiei anorganişi a tehnologiei chimice. Sînt menţionate cele mai importante proc industriale, în special metodele de preparare care au aplicaţie noi în ţară. În mod deosebit se insistă asupra capitolelor de importă tehnico-economică în lumina documentelor de partid şi de guver cum sînt: industria acidului sulfuric şi a îngrăşămintelor, induia azotului, industria clorosodicelor, industria siderurgică, a talelor neferoase şi rare etc.

Cartea se adresează atît cadrel tehnice din industriile chimice cum şi tuturor acelora care doresc să- însuşească cunoştinţe moderne de chimie generală şi anorganică.

PREFAȚA

Țara noastră dispune de bogate resurse de materii prime folositoare industriei chimice moderne. Rezervele imense de sare formează baza dezvoltării producției de produse clorosodice; zăcămintele de minereuri sulfuroase și de pirite asigură necesarul de materii prime pentru dezvoltarea industriei de acid sulfuric și a derivaților lui. Bogatele zăcăminte de bauxită formează baza de materii prime pentru fabricarea aluminiului și a abrazivelor. Țițeiul și gazul metan formează nu numai o sursă de energie, ci și un izvor de materii prime pentru industria chimică organică; totodată metanul este o valoroasă bază de materie primă pentru industria anorganică, făcînd posibilă, printre altele, dezvoltarea producției de amoniac de sinteză, acid azotic și îngrășăminte cu azot. Un număr mare de diferite roci și minereuri indigene completează materiile prime pentru industria anorganică: baritine, blende, galene, cromite, piroluzite, calcopirite, serpentine etc.

Aceste resurse naturale atît de bogate ale țării noastre sînt astăzi valorificate în marile combinate — adevărate cetăți ale chimiei — răspîndite pe tot teritoriul țării, unde se fabrică o varietate de produse începînd cu îngrășăminte chimice pentru agricultură, produse clorosodice, produse chimice industriale, produse petrochimice, care au permis în continuare dezvoltarea unor importante producții de materiale plastice și fibre sintetice, cauciuc, coloranți, medicamente, antidăunători, detergenți și altele.

Dezvoltarea cu precădere a industriei chimice în procesul de industrializare socialistă a țării noastre ridică numeroase probleme. Una din asemenea probleme importante este sarcina care stă în fața tuturor muncitorilor, inginerilor și oamenilor de știință, de a dezvolta o activitate susținută și sistematică pentru obținerea de produse chimice de calitate superioară, la nivelul celor mai bune produse de pe piața mondială.

Pentru aceasta, o condiție necesară este desigur, pe lîngă crearea unei baze materiale corespunzătoare, selecționarea și pregătirea cadrelor necesare, fără de care baza materială nu poate fi folosită la justa valoare.

Ca să răspundă acestor sarcini actuale, numeroasele cadre tehnice, a căror activitate se desfășoară în diferite sectoare industriale, trebuie să-și însușească mereu noi cunoștințe ca să corespundă cerințelor tehnico-științifice

crescînde ale locului lor de muncă. O contribuție la stimularea dorinței de lărgire a orizontului de cunoștințe tehnico-științifice moderne o reprezintă cărțile și revistele de specialitate contemporane.

Este bine știut că în domeniul vast al chimiei, — care se îmbogățește mereu ca urmare a descoperirilor și preparărilor de noi substanțe, — chimia anorganică a înregistrat în ultimii ani o importantă renaștere. Cercetările fundamentale și aplicative în chimia anorganică sînt înfloritoare și apariția publicațiilor respective este într-o creștere exponențială.

Conținutul acestei lucrări aduce o privire de ansamblu asupra chimiei anorganice. Ea cuprinde chimia elementelor și a compușilor lor, incluzînd interpretări în lumina teoriei valenței și a chimiei structurale moderne.

Pentru înțelegerea interpretărilor teoretice din capitolele de chimie descriptivă, în primele capitole ale lucrării sînt tratate în mod succint, cea mai mare parte din problemele fundamentale de chimie generală.

Față de ediția precedentă s-a insistat mai mult asupra explicării structurii atomului și a legăturilor chimice prin mecanica ondulatorie, s-au introdus în plus noțiuni de „termodinamică" și de „cinetică chimică" și s-au restructurat majoritatea capitolelor, ca de exemplu „noțiuni de electrochimie", „fenomene de suprafață", „combinații complexe".

Sistematizarea capitolelor de chimie anorganică propriu-zisă s-a făcut după structura învelișului electronic al atomilor, respectiv după completarea învelișurilor cu electroni distinctivi, în concordanță cu mecanica cuantică. De aceea, după descrierea elementelor din subgrupele principale, s-a trecut la prezentarea metalelor de tranziție, prezentare care a început printr-o caracterizare generală, din punct de vedere structural, a acestor elemente. Mergînd pe linia adoptată, după elementele din subgrupele secundare s-au descris „lantanidele" și „actinidele". De aceea, spre deosebire de ediția precedentă, elementele toriu, protactiniu și uraniu sînt considerate ca făcînd parte din seria actinidelor.

Pentru a da o privire de ansamblu asupra variațiilor proprietăților caracteristice ale elementelor dintr-o subgrupă, fiecare capitol de chimie anorganică descriptivă începe cu o prezentare generală a acestor caracteristici.

Întotdeauna s-a căutat să se prezinte descrierea substanțelor și sub aspectul tehnologic, insistîndu-se asupra metodelor de producție folosite la noi în țară, cum și asupra importanței tehnico-economice naționale ale produselor respective, ca de exemplu a acidului sulfuric, a produselor clorosodice, a derivaților azotului, a siderurgiei, a metalelor neferoase.

Cu tot volumul restrîns al cărții, s-a dat atenție și descrierii acelor elemente în trecut mai puțin cercetate, dar care astăzi au dobîndit însemnătate tehnico-științifică, ca de exemplu borul, titanul, vanadiul, zirconiul, uraniul.

La prezentarea compușilor chimici s-a căutat să se respecte nomenclatura internațională, limitînd pe cît posibil terminologia mai veche care se mai folosește încă uneori.

Cartea se adresează cadrelor tehnice din producție ca însușirea materialului descris să contribuie la o mai bună înțelegere a proceselor de tehnologie chimică din locurile lor de activitate.

De asemenea poate folosi ca tratat de consultare și orientare candidaților la admitere în învățămîntul superior, studenților de la facultățile cu caracter nechimic, profesorilor de la școlile de specialitate etc., cum și acelora care doresc să-și actualizeze cunoștințele de chimie generală și anorganică modernă.

AUTORII



CUPRINS

INTRODUCERE

Chimia este o știință fundamentală a naturii. Ea studiază starea naturală și obținerea, compoziția și structura, proprietățile și transformările substanțelor, cum și fenomenele, cauzele și legile acestor transformări. Deducerea legilor matematice pentru explicarea cantitativă a faptelor experimentale observate formează domeniul *chimiei teoretice*. Studiul proprietăților fizice ale substanțelor și al relațiilor între energie și transformările chimice formează obiectul *chimiei fizice*.

După natura substanțelor pe care le studiază, chimia cuprinde două mari domenii : *chimia organică* și *chimia anorganică*.

Chimia organică se ocupă exclusiv cu studiul compușilor carbonului, mai exact cu studiul hidrocarburilor și al derivatelor lor, pe cînd *chimia anorganică* se ocupă cu studiul substanțelor care nu conțin carbon, cu excepția unor anumiți compuși simpli ai carbonului, cum sînt oxizii de carbon, carbonații și carburile metalice etc.

Ramura chimiei care se ocupă cu prepararea sau producerea de substanțe relativ complexe din substanțe mai simple formează *chimia de sinteză* ; cu identificarea și determinarea cantitativă a substanțelor se ocupă *chimia analitică*.

Ca ramuri speciale desprinse din domeniul vast al chimiei trebuie menționate : *electrochimia*, care studiază reacțiile chimice induse de electricitate sau care sînt însoțite de fenomene electrice ; *radiochimia*, care studiază comportarea chimică și proprietățile substanțelor radioactive ; *chimia nucleară*, care cercetează transformările nucleelor atomice, procesele care au loc, cum și proprietățile atomilor obținuți pe cale artificială ; *fotochimia*, care studiază procesele chimice ce se produc sub influența luminii.

Operațiile, procedeele și instalațiile folosite în tehnică pentru obținerea pe cale chimică a substanțelor în cantități mari, cum și proprietățile, metodele de cercetare și posibilitățile de aplicare ale acestor substanțe sînt tratate de *chimia industrială* (*chimia tehnologică*).

Cercetarea mecanismelor chimice în organismele vii sînt studiate de *chimia biologică* (sau *fiziologică*), numită și *biochimie*.

Ramura chimiei care aplică metodele și principiile chimice la probleme de cultură agricolă incluzînd procesele de creștere a plantelor și combaterea dăunătorilor formează *chimia agricolă* sau *agrochimia*.

Compoziţia chimică a globului pămîntului este studiată de *geochimie*.

Importanţa chimiei. Astăzi, importanţa chimiei este imensă. Chimia este ştiinţa care poate să dea materiile pe care natura nu ni le pune direct la dispoziţie. Ea transformă bazele producţiei industriale, deschide izvoare noi pentru materii prime ieftine, produce substanţe valoroase din materii prime mult răspîndite.

În epoca actuală, cînd cerinţe din ce în ce mai ridicate se pun oamenilor ca stăpînitori ai tehnicii, chimia are tot mai mult sarcina fundamentală să creeze substanţe care să satisfacă cerinţele tehnicii moderne.

Nu există ramură a economiei naţionale în care să nu se folosească realizările chimiei. Astfel, întrebuinţarea acizilor, cunoscută de multă vreme pentru hidrometalurgie, a contribuit la dezvoltarea prelucrării metalelor ; folosirea explozivilor la lucrările miniere a contribuit la creşterea productivităţii muncii în extracţia minereurilor ; elaborarea fontei şi a oţelurilor, ca şi obţinerea aluminiului şi a altor metale neferoase, se bazează pe procese chimice. Unul dintre marii consumatori de produse chimice este industria constructoare de maşini, care foloseşte cantităţi mari de acizi, substanţe alcaline, săruri anorganice, materiale plastice, cauciucuri sintetice, lacuri şi vopsele etc.

Deosebită importanţă prezintă chimia pentru dezvoltarea agriculturii ; este bine cunoscut rolul însemnat pe care îl au îngrăşămintele chimice la sporirea producţiei agricole, ca şi al insecto-fungicidelor la combaterea dăunătorilor.

În industria petrolieră se folosesc în prezent mari cantităţi de produse chimice ; cu acid sulfuric şi cu sodă caustică se poate rafina petrolul, după cum gazele de la cracarea petrolului şi unele produse petroliere sînt folosite drept materii prime pentru industria petrochimică.

Importanţa proceselor chimice a crescut foarte mult cînd s-au descoperit noi căi de obţinere prin sinteză a unor compuşi cu proprietăţi deosebite. Astfel materialele plastice, firele, fibrele şi cauciucurile sintetice au ajuns în scurt timp de neînlocuit la fabricarea diferitelor tipuri de produse în industria grea, în construcţii, în industria bunurilor de larg consum. Propulsarea rachetelor, a sateliţilor artificiali şi a navelor cosmice necesită carburanţi speciali, produse chimice valoroase, care să imprime rachetelor viteze considerabile. Prepararea acestor produse chimice este posibilă numai în ţările cu un înalt nivel tehnic industrial.

De aceea, chimia se distinge ca un factor de dezvoltare a economiei naţionale.

1

NOȚIUNI FUNDAMENTALE

Materia și proprietățile ei. Lumea întreagă este formată din materie. Materia este o realitate obiectivă, care acționează asupra simțurilor noastre; ea există în afara și independent de conștiința noastră.

Materia, ca realitate obiectivă, există în forme diferite din punct de vedere calitativ. Întreaga natură anorganică care ne înconjoară, — începînd cu stelele și terminînd cu atomul, electronul și cu celelalte particule elementare, — și natura organică cu formele ei de viață diferite din punct de vedere calitativ, — începînd cu substanțele vii acelulare și terminînd cu organismele complexe, — toate acestea sînt diferite forme de existență a materiei.

Materia este în veșnică mișcare; nu există materie lipsită de mișcare, după cum nu există nici mișcare nematerială care să nu fie legată de o formă sau de alta a materiei. Mișcarea este forma de existență a materiei; multiplele fenomene din univers nu sînt altceva decît diferitele aspecte ale materiei în mișcare.

Mișcarea se manifestă sub forme diferite din punct de vedere calitativ: mișcare mecanică, fizică, chimică, biologică, socială. Simpla deplasare a unui corp în spațiu reprezintă forma mecanică a mișcării. Mai complexă decît deplasarea mecanică a corpurilor în spațiu este mișcarea fizică. Astfel, căldura este cauzată de mișcarea moleculelor; lumina, de mișcarea fotonilor; electricitatea, de mișcarea electronilor etc. Mișcarea chimică se manifestă prin regruparea electronilor din atomi. O formă și mai complexă de mișcare a materiei este mișcarea biologică; ea se manifestă începînd cu formele cele mai simple de viață ale celulei și terminînd cu aceea a organismelor superioare. Desigur că în forma biologică a mișcării sînt cuprinse și celelalte forme de mișcare.

Deși materia luată în ansamblul ei este eternă în timp și infinită în spațiu, adică nu are nici început, nici sfîrșit, formele de existență a materiei se transformă în alte forme de existență, adică au un început și un sfîrșit. În acest proces universal, în fiecare formă de existență a materiei etern este numai materia în veșnică transformare și mișcare.

Substanța. Universul este alcătuit din substanțe și energie radiantă. Prin *substanță* se înțelege o specie omogenă de materie cu compoziție chimică definită. Astfel apa, oxigenul, hidrogenul, azotul, cărbunele, fierul, cuprul, acidul sulfuric, amoniacul, metanul sînt substanțe. Noțiunea de substanță nu este echivalentă cu noțiunea de *corp*. De exemplu, la un cui de fier, fierul din care el este confecționat constituie substanța, iar cuiul în sine este corpul. Prin urmare, pe cînd substanțele sînt aspecte concrete sub care se prezintă materia, corpurile sînt cantități de materie, cu formă și volum determinat.

Substanțele se deosebesc între ele prin calitățile care le caracterizează, numite ,,proprietăți'' sau ,,însușiri''. Astfel, se știe că apa este un lichid care fierbe la 100°C și îngheață la 0°C, sau alcoolul etilic fierbe la 78°C și se solidifică la —114°C. Aceste calități caracteristice ale apei sau ale alcoolului reprezintă cîteva dintre proprietățile lor fizice. *Mărimile numerice care exprimă proprietățile fizice ale unei substanțe se numesc constante fizice.*

Substanța pură. Pentru a determina constantele fizice ale unei substanțe, aceasta trebuie să fie în stare pură, adică să nu conțină alte substanțe. O substanță pură reprezintă următoarele caracteristici:

— are o compoziție bine determinată și totdeauna aceeași, indiferent de modul de obținere;

— are proprietăți fizice invariabile, adică, în aceleași condiții, are aceeași densitate, același punct de fierbere, același punct de solidificare etc.;

— prin procedee fizice obișnuite nu poate fi descompusă în alte substanțe.

În general, însă, substanțele nu sînt pure. Cînd o substanță este amestecată cu cantități mici de substanțe străine, atunci acele substanțe sînt considerate ,,impurități'' din punct de vedere chimic. Astfel, un gaz metan natural oarecare, conține circa 2% gaze străine ca impurități.

Purificarea substanțelor se face prin diferite metode. Astfel, două substanțe cu densități diferite — una solidă și cealaltă lichidă, sau ambele lichide, dar nemiscibile între ele — se pot separa prin *decantare*; un lichid se separă de impurități solide prin *filtrare*, sau de substanțele dizolvate în el, prin *distilare*; separarea unei substanțe solide dintr-o soluție se face prin *evaporarea* dizolvantului sau prin *cristalizarea* din soluție etc. De obicei, însă, pentru purificarea unei substanțe nu se aplică numai un singur procedeu, ci mai multe. Niciodată, însă, nu se obține o substanță perfect pură. De aceea, practic, se consideră ca substanță pură, în sensul chimic, acea substanță care conține cantități nedecelabile de impurități, încît prezența lor nu influențează valoarea constantelor fizice ale substanței respective.

Fenomene fizice și fenomene chimice. Toate transformările care se produc în lume se numesc *fenomene*. Există fenomene în cursul cărora un corp suferă transformări fără ca să se schimbe substanța din care este format acel corp. Asemenea fenomene se numesc *fenomene fizice*. De exemplu, dacă se încălzește apa la 100°C, ea fierbe și se transformă în vapori. Dar atît apa cît și vaporii de apă reprezintă una și aceeași substanță sub diferite

forme de agregare. Prin urmare, vaporizarea este un fenomen fizic. În mod analog, cînd se scade temperatura la 0°C, apa se transformă în gheaţă. Solidificarea este de asemenea un fenomen fizic, avînd în vedere că atît gheaţa cît şi apa reprezintă una şi aceeaşi substanţă în diferite stări de agregare.

Tot aşa prelucrarea metalelor prin laminare, batere cu ciocanul etc., reprezintă un fenomen fizic.

Cu studiul fenomenelor fizice se ocupă *fizica.*

Există însă fenomene în cursul cărora unele substanţe se transformă în alte substanţe, dar cantitatea de materie rămîne neschimbată. Asemenea fenomene se numesc *fenomene chimice.* De exemplu, fierul ţinut la umezeală se acoperă cu un strat de rugină. Aceasta este o substanţă fărîmicioasă, de culoare brună-roşiatică, care nu are nici luciul fierului, nici nu este atrasă de magnet ca acesta ; este o substanţă nou formată (rezultată prin acţiunea oxigenului din aer, în prezenţa apei, asupra fierului). Tot aşa, prin arderea magneziului rezultă o pulbere albă, uşoară, cu alte proprietăţi decît ale metalului magneziu : este oxidul de magneziu (rezultat prin acţiunea oxigenului asupra magneziului). Ruginirea fierului ca şi arderea magneziului sînt exemple de fenomene chimice.

În natură se produc necontenit nenumărate fenomene chimice. Astfel, formarea zăcămintelor de ţiţei, de cărbuni, de gaze naturale, a diferitelor minerale, constituie rezultatul unui lung şir de fenomene chimice care s-au desfăşurat în decursul secolelor.

Fenomenele chimice nu se produc izolat de fenomenele fizice ; procesele chimice, ca şi cele termice, luminoase şi mecanice, se îmbină într-un anumit mod. De exemplu, arderea magneziului este însoţită de o lumină vie ; arderea lemnelor sau a cărbunilor este însoţită de degajare de căldură ; în elementele galvanice, ca rezultat al unor reacţii chimice, se produce energie electrică etc.

Amestec şi combinaţie. După cum s-a arătat, substanţele nu se găsesc în stare pură, ci conţin cantităţi variabile de alte substanţe, adică formează *amestecuri.* Amestecurile pot fi omogene sau eterogene. De exemplu, o soluţie de sare în apă avînd aceleaşi proprietăţi în tot volumul său este un amestec *omogen*, pe cînd laptele care conţine particule de unt suspendate în zer, deci nu are o compoziţie identică în toată masa lui, este un amestec *eterogen.* În amestec, fiecare dintre substanţele componente îşi păstrează proprietăţile specifice. De exemplu, dacă se amestecă o cantitate oarecare de pulbere de sulf, cu o cantitate de pilitură de fier, se obţine un amestec de sulf şi fier, care pare a fi format dintr-o singură substanţă galben-cenuşie. Privind însă prin lupă, se deosebeşte fierul printre cristalele de sulf. De altfel, fierul poate fi separat de sulf în mod foarte simplu, prin metode fizice, fie trecînd un magnet peste amestec, în care caz fierul este atras de magnet şi astfel scos din amestec, fie aruncînd amestecul într-o vas cu apă, în care caz fierul cade la fund, pe cînd sulful, în pulbere foarte fină, pluteşte la suprafaţă. Atît proprietăţile fierului cît şi ale sulfului se menţin

oricare ar fi proporţia în care se amestecă; prin amestecarea fierului cu sulful nu se formează substanţe noi.

Dacă însă un amestec de 4 g pulbere de sulf şi 7 g pilitură de fier se încălzeşte într-o eprubetă, la un moment dat masa din eprubetă devine incandescentă. Dacă după răcire se sparge eprubeta şi se fărîmiţează conţinutul ei, se obţine o pulbere cenuşie închisă din care nu se mai poate separa fierul de sulf, prin metode fizice : nici cu ajutorul magnetului, nici prin aruncare în apă. În acest caz, între fier şi sulf a avut loc o reacţie chimică, în urma căreia s-a format o substanţă nouă, *o combinaţie chimică*, sulfura de fier, care are cu totul alte proprietăţi decît ale fierului sau ale sulfului.

Tot aşa, aerul este un amestec de azot şi oxigen, în care fiecare dintre aceste gaze îşi păstrează proprietăţile specifice : oxigenul întreţine arderea substanţelor, pe cînd azotul nu întreţine arderea. Ele se pot separa din aer, prin lichefiere sau prin alte metode. Amestecuri de oxigen şi azot se pot face în orice proporţii. La temperatură foarte înaltă, însă, din azot şi oxigen, luate în anumite proporţii, rezultă o substanţă cu alte proprietăţi decît ale oxigenului sau alte azotului : este monoxidul de azot.

Prin urmare, în amestec, substanţele componente, luate în orice proporţie, îşi păstrează toate proprietăţile lor specifice şi pot fi separate unele de altele prin mijloace fizice. În combinaţie, substanţele iniţiale, luate în anumite proporţii, formează o substanţă nouă, cu alte proprietăţi şi, deci, nu mai pot fi separate unele de altele prin mijloace fizice.

Reacţii chimice. În procesele industriale, ca şi în procesele din natură, se întîlnesc foarte multe transformări care schimbă compoziţia substanţelor. Procesele care transformă substanţele în alte substanţe sînt *reacţii chimice.*

Substanţele care reacţionează se numesc *reactanţi*, iar substanţele rezultate din reacţie se numesc *produse de reacţie.* Deşi numărul reacţiilor chimice este foarte mare, ele se pot clasifica în patru tipuri : reacţii de combinare, de descompunere, de substituţie (înlocuire) şi de dublu schimb (dublă descompunere).

a) *Reacţii de combinare.* Cînd sulful se combină cu fierul pentru a forma sulfura de fier, din două substanţe diferite se formează o singură substanţă nouă.

Reacţia prin care din două substanţe diferite se obţine o singură substanţă nouă se numeşte reacţie de combinare.

b) *Reacţii de descompunere.* Dacă într-o eprubetă se încălzeşte o cantitate mică de oxid roşu de mercur, după un timp pe peretele eprubetei se depune mercurul sub forma unui strat argintiu, iar din eprubetă se degajă oxigen.

Reacţia prin care dintr-o singură substanţă rezultă două sau mai multe substanţe noi se numeşte reacţie de descompunere.

c) *Reacţii de substituţie.* Dacă într-o soluţie de sulfat de cupru se introduce un cui de fier, după un timp fierul înlocuieşte cuprul din sulfatul de cupru, formînd sulfatul de fier, iar cuprul trece în stare liberă. *Reacţiile în care un element ia locul unui alt element dintr-un compus se numesc reacţii de substituţie (înlocuire).*

d) *Reacții de dublu schimb.* Dacă se amestecă o soluție de azotat de argint cu o soluție de clorură de sodiu se formează clorură de argint (un precipitat alb) și azotat de sodiu. *Reacțiile în care două substanțe reacționează între ele formînd două substanțe noi se numesc reacții de dublu schimb* (*dublă descompunere*).

Substanțe simple și substanțe compuse. Prin metode chimice obișnuite, oxigenul sau mercurul rezultați prin descompunerea oxidului roșu de mercur nu se mai pot descompune mai departe în alte componente și nici nu pot rezulta prin combinarea altor substanțe.

Substanțele care (prin metode chimice) nu pot fi descompuse în alte componente și nici compuse din alte substanțe se numesc substanțe simple.

Cînd fierul, o substanță simplă, se combină cu sulful, altă substanță simplă, se obține sulfura de fier. Prin metode chimice, din sulfura de fier se pot obține din nou fierul și sulful — substanțele simple care au format-o.

Substanțele care rezultă prin combinarea a două sau a mai multor substanțe simple se numesc substanțe compuse sau combinații; ele pot fi din nou descompuse în substanțele care le-au format.

Dar nu totdeauna prin descompunerea substanțelor compuse rezultă numai substanțe simple. De exemplu, prin descompunerea carbonatului bazic de cupru rezultă oxid de cupru, apă și bioxid de carbon. Acestea sînt substanțe compuse, deoarece, la rîndul lor, pot fi descompuse în componente : oxidul de cupru, în cupru și oxigen ; apa, în hidrogen și oxigen ; bioxidul de carbon, în carbon și oxigen.

Spre deosebire de substanțele compuse, al căror număr este foarte mare, substanțele simple există în număr restrîns. După proprietățile pe care le prezintă, substanțele simple se împart în două mari grupe : cele cu caracter metalic și cele cu caracter nemetalic.

Metalele sînt substanțe solide la temperatura obișnuită, cu excepția mercurului, care este lichid. Ele au un luciu caracteristic metalic, sînt bune conducătoare de căldură și de electricitate și se pot prelucra mecanic.

Nemetalele (numite și *metaloizi*) sînt substanțe solide, lichide sau gazoase la temperatură obișnuită. Cînd sînt în stare solidă nu au un luciu metalic, sînt rele conducătoare de căldură și de electricitate și sînt fărîmicioase.

De exemplu, sînt metale : cuprul, plumbul, sodiul, potasiul, pe cînd oxigenul, clorul, sulful, fosforul sînt nemetale. Nu se poate face însă o delimitare strictă între aceste două grupe de substanțe ; există unele metale, de exemplu manganul sau cromul, care au și caracter de nemetal, după cum există și unele nemetale, de exemplu arsenul sau antimoniul, care au și caracter de metal.

Analiză și sinteză. Unul dintre obiectivele chimiei este studierea compoziției substanțelor. Aceasta se poate face folosind două metode fundamentale : analiza și sinteza.

Analiza unei substanțe compuse înseamnă descompunerea ei în componentele din care este alcătuită (sau determinarea identității și proporțiilor

componentelor), iar sinteza reprezintă reconstituirea unei substanţe compuse din componentele care trebuie să o formeze.

Exemple simple de analiză constituie descompunerea oxidului roşu de mercur, sub influenţa căldurii, în oxigen şi mercur, sau descompunerea apei, cu ajutorul curentului electric, în oxigen şi hidrogen. Analiza este un mijloc de a obţine substanţe mai simple, din substanţe compuse.

Ca exemple de sinteză se amintesc : formarea sulfurii de fier din sulf şi fier, sau formarea oxidului de magneziu prin arderea magneziului în aer. Sinteza este un mijloc de a obţine substanţe compuse din substanţe mai simple.

Pentru stabilirea mai precisă a compoziţiei unei substanţe se folosesc uneori ambele metode, în sensul că, prin sinteză, se verifică datele analizei, şi invers.

Elemente chimice. Cînd două substanţe simple se combină pentru a forma o substanţă compusă, proprietăţile lor caracteristice nu se mai întîlnesc în substanţa compusă. De exemplu, clorul în stare liberă este un gaz galben-verzui, sufocant şi toxic, iar sodiul, un metal atît de reactiv, încît nu poate fi ţinut în aer, pentru că se combină imediat cu oxigenul, şi nici în apă, deoarece o descompune cu violenţă. Prin combinarea directă a clorului cu sodiul se obţine clorura de sodiu (sarea de bucătărie), la care nu se mai recunosc proprietăţile caracteristice nici ale clorului, nici ale sodiului. Trecînd însă un curent electric prin clorura de sodiu topită se obţin din nou clorul şi sodiul cu proprietăţile lor caracteristice.

Deci, există o deosebire între clorul sau sodiul în stare liberă şi clorul sau sodiul existenţi în clorura de sodiu. Clorul şi sodiul în stare liberă sînt substanţe simple, dar în compoziţia clorurii de sodiu sînt elemente.

Prin urmare, o substanţă compusă este alcătuită din elemente şi nu din substanţe simple. *Substanţele simple sînt forma de existenţă în stare liberă a elementelor.*

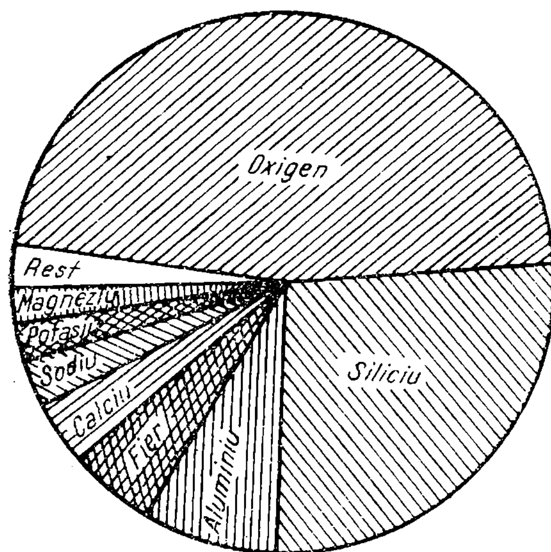


Fig. 1. Răspîndirea elementelor în natură.

Deşi astăzi există un număr imens de combinaţii chimice, numărul diferitelor elemente constituente nu este mare.

Pînă acum se cunosc 104 elemente, dintre care numai 92 au fost identificate în natură (celelalte au fost preparate în laborator).

Răspîndirea elementelor în natură. Elementele din natură, fie că se găsesc sub formă de substanţe compuse, fie sub formă de substanţe simple, sînt răspîndite în mod diferit : unele sînt în cantităţi predominante, altele se găsesc doar sub formă de urme. Astfel, s-a stabilit că dacă se consideră împreună litosfera (scoarţa

pămîntului) pe o adîncime de 16 km, hidrosfera (învelişul apos) şi atmosfera (învelişul gazos), aproape 50% este alcătuit din oxigen, 26% din siliciu, iar restul de aproape 25% din aluminiu, fier, calciu, sodiu, potasiu, magneziu, hidrogen, titan, clor, fosfor etc. (fig. 1). De remarcat că numai 12 elemente formează 99,51% din scoarţa pămîntului, alte 12 elemente 0,416%, iar restul împreună abia 0,074% :

Oxigen	49,50 %	99,51 %	Carbon	0,087 %	0,416 %
Siliciu	25,80 %		Mangan	0,085 %	
Aluminiu	7,57 %		Sulf	0,048 %	
Fier	4,70 %		Azot	0,030 %	
Calciu	3,38 %		Rubidiu	0,029 %	
Sodiu	2,63 %		Fluor	0,028 %	
Potasiu	2,41 %		Bariu	0,026 %	
Magneziu	1,95 %		Zirconiu	0,021 %	
Hidrogen	0,88 %		Crom	0,019 %	
Titan	0,41 %		Nichel	0,015 %	
Clor	0,19 %		Stronţiu	0,014 %	
Fosfor	0,09 %		Vanadiu	0,014 %	

Restul de 68 elemente : 0,074 %

În natură, anumite elemente ca : titan (0,41%), zirconiu (0,021%), vanadiu (0,014%), considerate „rare", se găsesc răspîndite într-un procent mai mare decît alte elemente, de exemplu, metalele uzuale : cupru (0,01%), staniu (0,0035%) sau plumb (0,002%). Explicaţia este că aşa numitele elemente „rare" se găsesc răspîndite în cantităţi extrem de mici, dar în aproape toate rocile, astfel încît, în total, intră în compoziţia litosferei cu un procent mai mare decît metalele cupru, plumb, staniu etc., care se găsesc adunate în cantităţi mai mari, dar numai în puţine zăcăminte, astfel încît se pot extrage uşor.

Repartiţia elementelor în globul pămîntesc şi regulile după care aceasta a avut loc sînt cercetate de *geochimie.* Rolul acestei ştiinţe este deosebit de important, deoarece constribuie la descoperirea rezervelor de bogăţii minerale ale pămîntului.

Simboluri chimice. *Literele cu care se reprezintă prescurtat numele unui element formează simbolul elementului respectiv.* Simbolul poate fi alcătuit din prima literă din numele elementului, de exemplu, oxigenul prin O, hidrogenul prin H, carbonul prin C. La elementele al căror nume începe cu aceeaşi literă se mai adaugă încă o literă din numele elementului, de exemplu, Ca pentru calciu, Cd pentru cadmiu, Cl pentru clor, Cr pentru crom, Cu pentru cupru.

Pentru ca simbolurile să aibă valabilitate internaţională, ele au fost formate după denumirea în limba latină a elementelor. De exemplu, mercurul, a cărui denumire latină este hydrargyrum, are simbolul Hg, potasiul are simbolul K, de la kalium, sodiul se notează Na, de la natrium, antimoniul se notează Sb, de la stibium, azotul cu N, de la nitrogenium, fosforul cu P, de la phosphorus.

2

LEGILE FUNDAMENTALE ALE CHIMIEI

Legea conservării masei. Cînd fierul rugineşte se formează o substanţă brună-roşiatică — rugina — care nu mai are nici luciu, nici maleabilitate şi nici nu poate fi atrasă de magnet, ca fierul. Tot aşa, cînd arde lemnul, rămîne o cantitate de cenuşă care are cu totul alte proprietăţi decît lemnul. S-ar părea că în decursul reacţiei chimice fierul, respectiv lemnul, a dispărut; în schimb s-a creat rugina, respectiv cenuşa. În mod analog, cînd arde o lumînare, cu timpul ea se consumă şi aparent dispare.

Prin urmare există fenomene chimice care la o observaţie superficială dau impresia că substanţele dispar, adică masa lor s-ar pierde.

Pentru a dovedi, de exemplu, că prin ardere lumînarea se transformă în alte substanţe, se aşază o lumînare pe platanul unei balanţe, sub un tub, în care se găsesc bucăţi de hidroxid de sodiu (fig. 2). După echilibrarea greutăţilor se aprinde lumînarea; platanul pe care se găseşte lumînarea aprinsă coboară. Creşterea în greutate a platanului se datoreşte faptului că vaporii de ceară ai lumînării s-au combinat cu oxigenul din aer, iar produsele de ardere — bioxidul de carbon şi apa (vapori) — au fost reţinute de hidroxidul de sodiu.

Pentru a demonstra că oxigenul provine din aer se foloseşte un balon de sticlă în fundul căruia s-au pus bucăţele de hidroxid de sodiu. Balonul se închide cu un dop etanş (fig. 3). Prin dopul balonului străbate un tub al cărui capăt este împlîntat într-un vas cu apă colorată sau cu mercur. Se destupă balonul, se aprinde lumînarea şi se introduce în balon; ea continuă să ardă un timp în balonul închis. După ce lumînarea s-a stins, se slăbeşte clema tubului de sticlă; lichidul din tub se urcă.

Urcarea lichidului din tub dovedeşte că o parte din aerul din balon s-a consumat; această parte este oxigenul care a servit la arderea lumînării. Produsele arderii (bioxidul de carbon şi apa) au rămas însă în balon, fiind absorbite de hidroxidul de sodiu.

Adevărul că materia nu se poate crea și nici distruge este enunțat de legea conservării masei materiei : *„la toate procesele chimice, masa totală a substanțelor participante la aceste procese rămîne constantă"*.

Observația că „toate schimbările care se produc în univers se întîmplă în așa fel, încît atîta cît se ia de la un corp tot atît se va adăuga la alt corp"

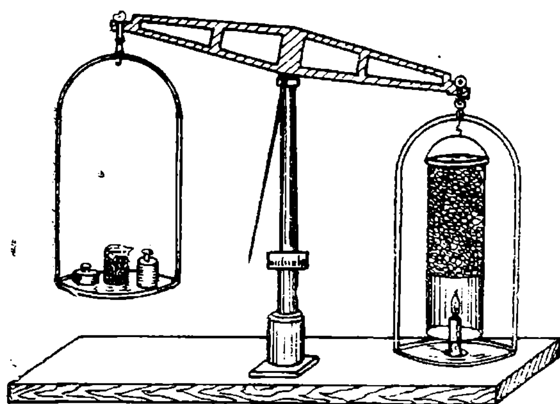


Fig. 2. Arderea luminării pe balanță, cu absorbția produselor de ardere.

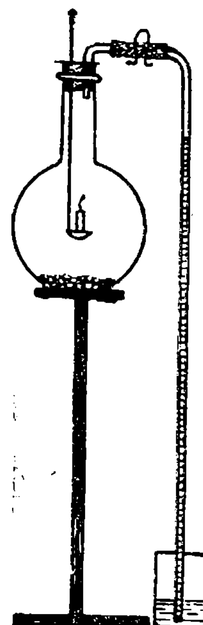


Fig. 3. Prin arderea lumînării se consumă oxigen.

a fost făcută încă din anul 1756 de către *M. V. Lomonosov* cu prilejul experiențelor de oxidare a metalelor.

Între anii 1772 și 1777, *A. Lavoisier*, în mod independent, făcînd experiențe similare, a ajuns la aceeași concluzie. În una din experiențele sale el s-a folosit de o retortă de sticlă, în care a pus mercur (fig. 4).

După ce a determinat greutatea mercurului și a aerului din retortă și din clopotul de sticlă așezat peste gura retortei (într-o baie de mercur), Lavoisier a încălzit retorta, timp de 12 zile, pînă aproape la temperatura de fierbere a mercurului. El a observat că în acest timp suprafața mercurului s-a acoperit cu granule roșii de oxid de mercur, iar volumul aerului din clopot s-a micșorat (mercurul s-a ridicat în clopotul de sticlă).

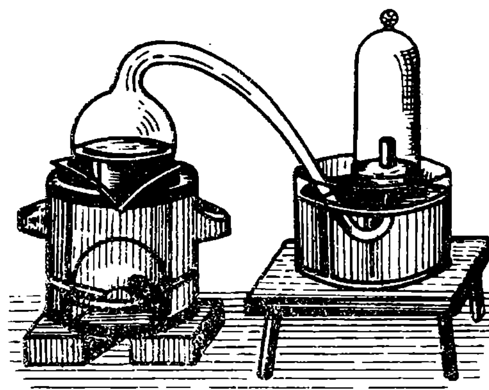


Fig. 4. Dispozitivul lui Lavoisier pentru experiența oxidării mercurului.

Cîntărind din nou retorta, după închidere, el a constatat că mercurul împreună cu oxidul roșu de mercur format a crescut în greutate cu atît

cu cît s-a micşorat greutatea aerului din clopot. Totodată, gazul rămas în clopotul de sticlă nu mai avea proprietatea aerului atmosferic de a întreţine arderea. (O aşchie de lemn aprinsă şi introdusă înăuntru se stingea.)

Încălzind apoi toată cantitatea de oxid roşu de mercur pînă la descompunere, Lavoisier a obţinut o cantitate de oxigen egală cu aceea care dispăruse din aerul din retortă şi din clopot în timpul experienţei. Pe baza unor asemenea experienţe, Lavoisier a elaborat teoria arderii în oxigen şi a demonstrat că aerul este un amestec de oxigen şi azot, cum şi legea conservării masei : „*în toate reacţiile chimice, suma greutăţilor* (*maselor*) *substanţelor intrate în reacţie este egală cu suma greutăţilor* (*maselor*) *substanţelor obţinute prin reacţie*".

Legea conservării este de asemenea valabilă şi pentru energie. Nici energia nu se poate crea sau distruge ; ea poate trece de la un obiect la altul sau se poate transforma dintr-o formă în alta.

Fizica modernă a arătat că masa şi energia corpurilor nu sînt independente una de cealaltă ; între ele există o corelaţie. *Echivalenţa între masă şi energie* este exprimată *de relaţia lui Einstein* :

$$E = mc^2$$

unde E este energia, în erg, echivalentă unei mase m, în g, şi $c=3\cdot10^{10}$ — viteza luminii, în cm/s.

Prin urmare, dacă pînă în secolul al XX-lea s-a considerat că materia nu poate fi nici creată nici distrusă, ci numai transformată dintr-o formă în alta, în prezent s-a dovedit posibilitatea convertirii masei materiei în energie radiantă, sau invers. Masa m a materiei care se poate converti în cantitatea E de energie radiantă este dată de relaţia lui Einstein.

Deci, dacă în cursul unui proces chimic are loc o cedare sau acceptare de energie, de exemplu sub formă de căldură, atunci masa totală a substanţelor participante la reacţie trebuie să scadă sau să crească cu o valoare dată de relaţia $m = E/c^2$. Întrucît însă căldura care se cedează sau se acceptă în cazul proceselor chimice obişnuite este foarte mică (corespunzătoare unei valori de circa $4\cdot10^{11}$ erg), pierderea de masă corespunzătoare are de asemenea o valoare mică ($\approx 5\cdot10^{-9}$ g). Asemenea pierderi nu pot fi stabilite cu balanţele obişnuite de laborator. De aceea, legea conservării masei poate fi formulată : *în cursul transformărilor chimice, masa totală a substanţelor participante nu suferă modificări ponderabile.*

Deci, legea conservării materiei şi legea conservării energiei, considerate în trecut ca două legi diferite, formează în lumina relaţiei lui Einstein o lege unică : *legea conservării masei*, în care prin masa conservată se înţelege atît masa materiei cît şi masa energiei din sistem.

In concluzie, dacă pentru reacţiile chimice obişnuite se face uz de legea conservării masei în sensul că materia nu poate fi creată nici distrusă ci numai transformată în formă, se subînţelege limitarea acestei legi ; ea nu poate fi aplicată dacă procesul include transformare de energie radiantă în masă sau de masă în energie radiantă.

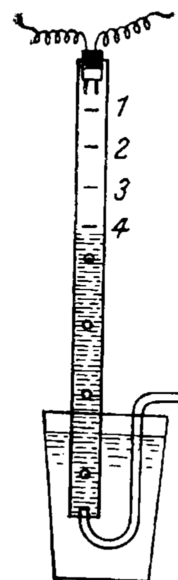


Fig. 5. Demonstrarea legii proporțiilor definite cu ajutorul sintezei apei.

Legea constanței compoziției (legea proporțiilor definite). Procesul de combinare între elementele componente ale unei combinații are loc după anumite reguli. Astfel, apa se obține dintr-un volum de oxigen și două volume de hidrogen.

Dacă într-un tub gradat de sticlă, umplut cu apă și prevăzut la un capăt cu doi electrozi, se introduc, prin deplasarea apei, un volum de oxigen și două volume de hidrogen (fig. 5) și se face apoi legătura între electrozi și o sursă de curent electric, la producerea scînteii oxigenul și hidrogenul reacționează și formează apă; nivelul apei din tub se urcă și ocupă tot spațiul (ocupat înainte de cele două gaze). Dacă însă în tubul cu apă se introduc două volume hidrogen și apoi două volume oxigen, după formarea scînteii, respectiv producerea reacției, nivelul apei din tub se urcă de la gradația 4 la gradația 1, iar în tub rămîne un volum de oxigen, neintrat în reacție. Deci două volume de hidrogen au reacționat cu un volum de oxigen.

Dacă se repetă experiența introducînd în tub trei volume hidrogen și un volum oxigen, nivelul apei formate prin reacție se ridică tot pînă la gradația 1, însă gazul rămas nereacționat este hidrogen.

De aici se deduce că oricum ar fi alcătuit amestecul de gaze, pentru formarea apei hidrogenul și oxigenul reacționează totdeauna în cantități strict determinate, și anume : două volume hidrogen cu un volum oxigen, adică raportul de combinare, în volume, între hidrogen și oxigen este 2 : 1.

Cum, însă, 1 l oxigen cîntărește 1,43 g, iar 1 l hidrogen 0,09 g, rezultă că în 1,61 g apă se găsesc la 1,43 g oxigen, 0,18 g hidrogen, adică compoziția masică (de masă) a apei este 88,89% oxigen și 11,11% hidrogen. Deci raportul de combinare între hidrogen și oxigen din apă, în masă, este 1 : 8.

Cele constatate la combinarea hidrogenului cu oxigenul sînt valabile și la combinarea între ele a altor substanțe simple. Astfel, pentru a forma acidul clorhidric, hidrogenul și clorul se combină totdeauna în raportul de masă 1 : 35,5 sau, pentru formarea metanului, raportul de combinare între hidrogen și carbon este 1 : 3.

Pe baza unui mare număr de reacții de combinare *L. J. Proust* a dedus (1799) legea cunoscută ca *legea proporțiilor definite* (sau *legea proporțiilor constante* sau *legea compoziției constante*, sau *legea lui Proust*) : *orice compus chimic conține totdeauna aceleași elemente combinate în aceleași proporții de masă.*

În practică, constanța compoziției este folosită ca un test important al purității substanțelor.

Legea proporțiilor multiple. Există substanțe simple care pot forma diferite combinații între ele. Astfel, în afară de apă, în care raportul masic de combinare între hidrogen și oxigen este 1 : 8, se mai cunoaște și apa oxi-

genată, în care raportul masic de combinare între hidrogen și oxigen este 1 : 16. Aceasta înseamnă că în cele două combinații între hidrogen și oxigen, cantitățile de oxigen se găsesc între ele în raport de 8 : 16, adică 1 : 2.

Tot așa, azotul și oxigenul pot forma cinci oxizi, în care raporturile masice de combinare între componente sînt:

Oxidul de azot	Raportul masic azot : oxigen
protoxid	14 : 8
monoxid	14 : 16
trioxid	14 : 24
bioxid	14 : 32
pentoxid	14 : 40

Se observă că masele de oxigen din acești oxizi se găsesc între ele în raporturi de 8 : 16 : 24 : 32 : 40, adică 1 : 2 : 3 : 4 : 5.

Existența unor astfel de raporturi între cantitățile de elemente care formează mai multe substanțe compuse a dus la enunțarea de către *Dalton* (1803) a *legii proporțiilor multiple : dacă două substanțe simple se combină pentru a forma mai multe substanțe compuse, diferitele mase ale uneia dintre substanțele simple care intră în combinație cu o masă dată din cealaltă substanță simplă, se găsesc între ele în raporturi de numere întregi mici.*

Legea proporțiilor reciproce. *J. B. Richter* a exprimat *legea proporțiilor reciproce* sau *legea proporțiilor echivalente* (1792) aratînd că: *dacă A și B reprezintă masele a două substanțe care se combină cu aceeași cantitate C a unei a treia substanțe, atunci masele primelor două substanțe care se pot combina între ele, se găsesc în raport egal cu A : B sau cu multiplii acestuia.* De exemplu, sulful se combină cu oxigenul în raport masic 16 : 16 pentru a forma bioxidul de sulf; carbonul se combină cu oxigenul în raport masic de 6 : 16 pentru a forma bioxidul de carbon. Deci în combinațiile sulfului cu carbonul raportul masic între sulf și carbon este un multiplu simplu de 16 : 6.

În adevăr, sulfura de carbon conține 64 g sulf la 12 g carbon; deci raportul masic sulf : carbon este 64 : 12 adică 32 : 6.

Echivalent chimic. S-a arătat că, la formarea apei, raportul de combinare hidrogen : oxigen este 1 : 8; la acid clorhidric, raportul de combinare hidrogen : clor este 1 : 35,5; la amoniac, raportul de combinare hidrogen : azot este 1 : 4,7; la metan, raportul de combinare hidrogen : carbon este 1 : 3. De aici rezultă că, în combinațiile hidrogenului, totdeauna o aceeași cantitate de hidrogen se combină cu cantități diferite de alte substanțe simple.

În mod similar, la oxidul de magneziu raportul de combinare oxigen : magneziu este 8 : 12; la oxid de calciu, raportul de combinare oxigen : calciu este 8 : 20; la oxid de carbon, raportul de combinare oxigen : carbon este 8 : 6 etc. Deci și în cazul combinațiilor oxigenului, totdeauna o aceeași cantitate de oxigen se combină cu cantități diferite de alte substanțe simple.

Numărul care arată cîte grame dintr-o substanță simplă se combină cu 8 g oxigen sau 1 g (mai exact 1,008 g) hidrogen (sau înlocuiesc aceleași cantități de oxigen, sau hidrogen, în combinațiile lor) se numește echivalentul

chimic (sau numai *echivalentul) al elementului respectiv*. Astfel, echivalentul hidrogenului este 1,008, al oxigenului 8, al clorului 35,5 al azotului 4,7, al carbonului 3, al magneziului 12 etc.

Deci. *substanțele simple se combină între ele în cantități proporționale cu echivalenții lor.*

Echivalentul unei substanțe compuse este numărul care arată cîte grame din acea substanță reacționează cu 1,008 g hidrogen (sau 8 g oxigen), sau, în general, cu un echivalent al oricărei alte substanțe.

Toate substanțele reacționează între ele în mase proporționale cu echivalenții lor. De aceea, pentru a determina echivalentul unei substanțe trebuie să se cunoască cu ce cantitate de altă substanță (al cărei echivalent este cunoscut) reacționează.

Cantitatea de substanță, exprimată în grame, egală numeric cu echivalentul ei, se numește echivalent-gram (sau *val*). Astfel, 8 g oxigen reprezintă un echivalent-gram de oxigen; 12 g magneziu, un echivalent-gram de magneziu, 49 g acid sulfuric, un echivalent-gram de acid sulfuric.

Exemplul 1. Știind că sulfura unui metal conține 52 % metal, să se determine echivalentul metalului, cunoscînd că echivalentul sulfului este 16.

Rezolvare. Dacă metalul reprezintă 52 % din sulfura metalului, sulful va reprezenta restul pînă la 100, adică 48 %; deci metalul și sulful se găsesc în raportul de mase 52 : 48. Acest raport trebuie să fie egal cu raportul echivalenților elementelor componente. Însemnînd echivalentul metalului cu E_M, rezultă proporția :

$$\frac{52}{48} = \frac{E_M}{16}, \quad \text{de unde : } E_M = \frac{52 \cdot 16}{48} = 17{,}3$$

Exemplul 2. Să se calculeze echivalentul acidului sulfuric, știind că pentru înlocuirea hidrogenului din acid cu calciu, la 1 parte de masă acid trebuie 0,41 părți de masă calciu. (Echivalentul calciului este 20.)

Rezolvare. Avînd în vedere că substanțele se combină între ele în cantități proporționale cu echivalenții lor, se poate scrie proporția :

$$\frac{1}{0{,}41} = \frac{E_A}{20},$$

în care E_A reprezintă echivalentul acidului.

Din ecuație rezultă :

$$E_A = \frac{1 \cdot 20}{0{,}41} = 49.$$

EXERCIȚII

1. Care este cantitatea de trioxid de sulf în care se găsesc 24 g sulf, știind că raportul de combinare între sulf și oxigen este 2 : 3?

R. : 60 g trioxid de sulf.

2. Știind că 79,5g oxid de cupru conțin 16 g oxigen, să se calculeze ce cantitate de oxigen se consumă la oxidarea a 20 g cupru.

R : 5 g oxigen.

3. Să se stabilească echivalentul aluminiului, știind că prin arderea a 5 g aluminiu rezultă 9,44 g oxid de aluminiu.

R : 9.

4. Prin arderea în aer a unei panglici de magneziu s-au obținut 40 g oxid de magneziu. Ce cantitate de magneziu s-a consumat? (Echivalentul magneziului este 12.)

R : 24 g magneziu.

5. Care este echivalentul metalului al cărui oxid conține 28,57 % oxigen, și care este echivalentul fluorului știind că o combinație a aceluiași metal cu fluorul conține 48,72 % fluor?

R : 20, 19

3

ATOMI ȘI MOLECULE

Teoria atomică. Cunoștințele în legătură cu structura materiei au evoluat o dată cu dezvoltarea științei și tehnicii. Încă din antichitate unii filozofi greci au emis ipoteza după care materia este formată din particule foarte mici, indivizibile, numite din această cauză *atomi* (în lb. greacă = indivizibil).

Această ipoteză asupra discontinuității materiei a fost reluată și dezvoltată o dată cu descoperirea legilor fundamentale ale chimiei. Astfel, *J. Dalton* (1805) a arătat că materia este formată din particule distincte, *moleculele*. Deși considerate inițial indivizibile, moleculele s-au dovedit formate din particule mai mici, *atomii*. Ca urmare, molecula devine cantitatea cea mai mică de materie care poate exista în stare liberă, iar atomul, cantitatea cea mai mică de materie care poate exista în combinații.

Teoria discontinuității materiei s-a impus lui Dalton ca o consecință a legilor discontinuității chimice. Legea proporțiilor definite, a proporțiilor reciproce, oglindesc faptul că elementele se combină între ele în număr întreg de atomi.

Teoria atomică a secolului al XIX-lea este întărită prin ipoteza lui *A. Avogadro* (1811), care a permis măsurarea maselor moleculelor și atomilor și a dus deci la prima definiție pe bază experimentală a moleculelor. (v. ,,Legile gazelor'').

Dar dacă fizica și chimia din secolul al XIX-lea se limitau la atom, pe care îl considerau ca fiind indivizibil, indestructibil și invariabil, astăzi ele au stabilit că atomii sînt la rîndul lor formați din alte particule, care reprezintă un întreg univers în infinitul mic : fiecare atom este format dintr-un nucleu cu sarcină electrică pozitivă, înconjurat de unul sau mai mulți electroni, particule cu sarcină electrică negativă. În întregime, atomul este neutru deoarece conține cantități egale de sarcini electrice pozitive și negative.

Structura atomului și procesele care au loc în interiorul lui îi determină proprietățile fizice și chimice. Prin unirea unor atomi identici sau diferiți

se formează particule mai mari, mai complexe, moleculele. Deci atomul reprezintă o anumită treaptă în seria formelor tot mai complexe ale materiei.

Toţi atomii unui element sînt identici între ei [1]), adică toţi au aceeaşi mărime, aceleaşi proprietăţi, oricare ar fi compoziţia şi proprietăţile substanţei din moleculele cărora fac parte. De exemplu, sînt identici între ei toţi atomii de oxigen, indiferent dacă intră în compoziţia moleculelor oxidului de mercur sau în compoziţia moleculelor de apă, sau în molecula oxigenului liber, după cum sînt identici toţi atomii de hidrogen, chiar dacă fac parte din moleculele unor substanţe atît de diferite cum sînt apa, amoniacul, acidul sulfuric, hidrogenul liber etc.

Atomii sînt în continuă mişcare; ei se pot desface din moleculele în care se găsesc şi apoi se pot regrupa altfel, formînd molecule noi. Deoarece atomii sînt cele mai mici particule ale elementelor care pot forma combinaţii chimice, se poate spune că ei reprezintă limita divizibilităţii chimice a materiei.

Moleculele sînt cele mai mici particule ale unei substanţe care pot exista în stare liberă şi care manifestă toate proprietăţile substanţei respective. Moleculele au volumul lor propriu. Volumul moleculelor nu umple însă tot spaţiul care reprezintă volumul substanţei respective, ci între molecule există spaţii intermoleculare. Volumul substanţelor este alcătuit deci din volumul moleculelor şi din spaţiile intermoleculare.

Între moleculele substanţelor se manifestă forţe intermoleculare; ele pot fi de atracţie sau de respingere.

Cînd distanţele între molecule sînt mai mari decît o anumită mărime, acţionează forţele de atracţie (forţe de *coeziune*), iar cînd distanţele sînt mai mici, forţele intermoleculare sînt de respingere.

Starea de agregare a materiei depinde de modul cum acţionează aceste forţe intermoleculare.

Moleculele substanţelor se află într-o continuă mişcare. Viteza mişcării moleculelor depinde de temperatură : cu cît temperatura este mai ridicată, cu atît viteza de mişcare (*agitaţia termică*) a moleculelor este mai mare, şi invers.

Faptul că substanţele sînt formate din molecule explică o serie de fenomene ca : difuziunea, dilatarea şi contracţia corpurilor, comprimarea etc.

1. *Difuziunea.* Moleculele unei substanţe pot pătrunde între moleculele altei substanţe, adică pot difuza. De exemplu, dacă într-un cilindru de sticlă se aşază o capsulă cu puţin brom, după un timp cilindrul se umple cu vapori roşii-bruni de brom. Deşi vaporii de brom sînt de şase ori mai grei decît aerul, totuşi, datorită mişcării pe care o au moleculele de brom, ei se pot ridica în cilindru, învingînd forţa gravitaţiei : ei difuzează printre moleculele care alcătuiesc aerul. Cu cît moleculele de brom se ridică mai sus, mişcarea lor este mai înceată. Deoarece în apropierea capsulei se găseşte

[1]) Multe elemente sînt formate din atomi care au aceleaşi proprietăţi chimice, dar mase diferite, adică sînt formate din izotopi. De aceea, la definirea modernă a noţiunii de element se ţine seamă şi de existenţa izotopilor (v. „Structura nucleului atomic").

un număr mai mare de molecule de brom, culoarea vaporilor aici este mai intensă.

Tot așa, dacă se pune în extremitățile unui tub larg de sticlă cîte o capsulă, una cu acid clorhidric concentrat și alta cu soluție de amoniac concentrat, și se închide cu dopuri tubul la ambele capete, se observă, după un timp, formarea unui inel alb de clorură de amoniu, situat mai aproape de capsula cu acid clorhidric decît de aceea cu amoniac (fig. 6).



Fig. 6. Demonstrarea mișcării moleculare a gazelor prin formarea clorurii de amoniu.

Formarea inelului de clorură de amoniu ca rezultat al reacției între amoniac și acid clorhidric și situarea lui mai aproape de capsula cu acid clorhidric dovedesc că : moleculele acestor două substanțe au străbătut spațiul de la capsulele respective pînă la locul unde s-a format inelul, iar viteza de mișcare a moleculelor de acid clorhidric este mai mică decît viteza de mișcare a moleculelor de amoniac (care au masa mai mică decît moleculele de acid clorhidric).

Răspîndirea mirosului parfumului, al naftalinei, al benzinei etc. este tot o consecință a difuziunii, respectiv a mișcării moleculelor din gaze.

Difuziunea nu este însă o proprietate numai a gazelor ; ea se întîlnește și la lichide și la solide. Astfel, *dizolvarea* înseamnă difuziunea moleculelor substanței dizolvate printre moleculele dizolvantului. Aceasta se poate ilustra foarte ușor, aruncînd într-un vas de sticlă cu apă curată, cîteva cristale ale unei substanțe colorate solubile (sulfat de cupru, permanganat de potasiu, bicromat de potasiu etc.) ; apa se colorează, la început mai intens în jurul cristalelor, iar pe măsură ce cristalele dispar, toată apa din vas capătă aceeași culoare.

Tot așa, dacă două plăci de plumb cu suprafețe bine șlefuite se strîng puternic împreună și se încălzesc pînă la o temperatură puțin inferioară punctului de topire al plumbului, după răcire ele se desfac cu foarte multă greutate. Aceasta se datorește faptului că, în urma încălzirii, forța de atracție reciprocă între molecule fiind slăbită, iar viteza de mișcare a moleculelor mărită, a fost posibilă pătrunderea reciprocă a moleculelor la suprafața celor două plăci de plumb, astfel încît, la răcire, între suprafețe există forțe puternice de atracție.

2. *Dilatarea și contracția corpurilor*. De exemplu, cînd alcoolul dintr-un termometru este încălzit, cantitatea lui rămîne aceeași ; volumul însă crește, deoarece în timpul încălzirii atracția între molecule slăbește și spațiile intermoleculare se măresc (corpul se dilată). Prin răcire are loc fenomenul invers : alcoolul își micșorează volumul (se contractă).

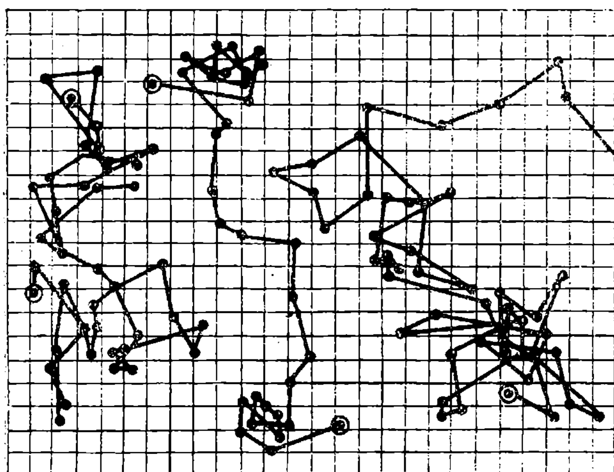


Fig. 7. Mişcarea browniană.

3. *Comprimarea.* Se ştie că volumul unui gaz poate fi micşorat şi prin presiune. Această micşorare nu se poate face însă pînă la infinit; comprimarea gazelor are o anumită limită peste care volumul gazului nu se mai poate micşora, oricare ar fi presiunea exercitată. Aceasta se datoreşte faptului că moleculele au volumul lor propriu, volum care este practic invariabil. În timpul comprimării are loc numai o micşorare a spaţiilor intermoleculare, pînă în momentul cînd moleculele se ating între ele.

4. *Mişcarea browniană.* Dacă în apă se toarnă cîteva picături de soluţie de gelatină sau de soluţie alcoolică de gumă gută şi lichidul tulbure obţinut se cercetează la un microscop, se poate observa existenţa unui număr mare de particule care sînt în continuă mişcare dezordonată (fig. 7). Acest fenomen a fost descoperit de către botanistul *R. Brown* (1827), cînd a cercetat la microscop o suspensie de firişoare de polen în apă.

Mişcarea browniană este o consecinţă a agitaţiei moleculelor lichidului. La mişcarea browniană nu se observă moleculele lichidului, ci efectul ciocnirilor lor continue cu particule vizibile ale substanţei în suspensie. Aceste particule în suspensie, fiind tot timpul izbite de moleculele lichidului şi primind impulsuri care nu se echilibrează exact, sînt deplasate din loc în loc.

Variaţia vitezei de mişcare a moleculelor. Viteza de mişcare a moleculelor variază cu natura substanţei. Dar ea diferă chiar şi la moleculele aceleiaşi substanţe. De exemplu, la 0°C, viteza de mişcare a moleculelor de oxigen variază între circa 100 şi 700 m/s ; de aceea se consideră, de obicei, o viteză medie de 425 m/s. Viteza medie de mişcare a moleculelor de hidrogen este 1 692 m/s.

Din cauza agitaţiei moleculare se produc ciocniri între molecule. S-a calculat că, în condiţii normale (la temperatura de 0°C şi presiunea de 760 mm Hg), în medie, numărul de ciocniri pe secundă ale unei molecule de hidrogen este 15 100 000 000, iar ale unei molecule de oxigen este 6 550 000 000.

Viteza de mişcare a moleculelor este influenţată de temperatură, şi anume ea creşte o dată cu creşterea temperaturii.

Exemplu.

		−100°C	0°C	+100°C
Viteza medie	la hidrogen.	1 354	1 692	1 987
în m/s	la oxigen	338	425	497

Dacă temperatura ar fi 6 000°C, viteza de mişcare a moleculelor de hidrogen ar creşte pînă la 8 000 m/s, iar la 20 000°C, la 16 000 m/s. În mod corespunzător, o dată cu scăderea temperaturii scade şi viteza de mişcare a moleculelor. Se consideră că la −273°C[1] orice mişcare moleculară încetează.

Stările de agregare a materiei. Materia se poate prezenta sub trei stări de agregare : *solidă*, *lichidă* şi *gazoasă*. Starea de agregare este determinată de doi factori :

— de tendinţa particulelor substanţei de a se dispersa cît mai mult în spaţiu ;

— de atracţia reciprocă între particule, care duce la aglomerarea lor.

Ca atare pot fi concepute două stări extreme în care se manifestă numai unul dintre aceşti factori (desigur că asemenea stări extreme sînt ideale). Astfel, dacă între diferite particule nu se exercită forţe de atracţie reciprocă, atunci ele se pot mişca nestingherit în spaţiu, mişcarea lor nefiind împiedicată. Este starea unei dezordini maxime, denumită stare de *gaz ideal*. Contrariul îl reprezintă sistemul în care nu există mişcare moleculară: particulele se găsesc în poziţii anumite, stabilite de forţele de atracţie ale particulelor vecine. Este starea unei ordini maxime, denumită starea de *solid ideal*.[2]

Între cele două extreme sînt cuprinse toate substanţele cunoscute, care se împart în *solide*, *lichide* şi *gaze*.

Această clasificare a stărilor de agregare poate fi explicată pornind de la premisa că starea de agregare rezultă din relaţia dintre agitaţia moleculară şi atracţia reciprocă dintre particule.

La gaze, forţele de atracţie reciprocă între particule sînt foarte slabe, deci predomină agitaţia moleculară. De aceea, gazele nu au formă şi volum anumit (acestea sînt hotărîte de forma şi volumul spaţiului în care gazul este închis).

La lichide, datorită forţelor de atracţie reciprocă, moleculele se găsesc la o anumită depărtare între ele ; poziţia lor nu este însă fixă. De aceea, lichidele au volum constant, dar formă variabilă (iau forma vasului în care se găsesc).

La solide, forţele de atracţie reciprocă sînt atît de puternice, încît moleculele se găsesc la anumite distanţe şi poziţii în jurul cărora vibrează. De aceea, solidele au formă proprie şi volum constant.

Trecerea unei substanţe dintr-o stare de agregare în alta este datorită modificării vitezei de mişcare a moleculelor şi mărimii spaţiilor intermoleculare. Astfel, prin ridicarea temperaturii unui solid, moleculele lui sînt agitate din ce în ce mai mult şi vibrează din ce în ce mai intens, fără să se deplaseze însă din poziţiile lor fixe. La punctul de topire, agitaţia devine însă atît de puternică, încît moleculele îşi pot schimba locurile între ele,

[1]) Această temperatură se numeşte *zero absolut*. Temperaturile măsurate, în °C, începînd de la zero absolut se numesc *temperaturi absolute* şi se notează cu T ; ele se exprimă în grade Kelvin (°K) (de 20°C = 293°K).

[2]) Starea de solid ideal este totdeauna asociată cu o anumită formă cristalină.

adică nu își mai mențin un aranjament regulat, fix. Prin urmare, punctul de topire al unei substanțe reprezintă momentul cînd, datorită încălzirii din exterior, cantitatea de căldură acumulată în substanță este suficient de mare ca să producă transformarea mișcării vibratorie a moleculelor în mișcare neregulată. *Substanța trece din stare solidă în stare lichidă.*

Cînd se ridică temperatura unui lichid, agitația moleculelor devine așa de puternică la un moment dat, încît forțele de atracție reciprocă care mențin moleculele la anumite distanțe între ele, slăbesc, o parte din molecule se desprind de celelalte și, în stare liberă, tind să ocupe spațiul pe care îl au la dispoziție, adică predomină agitația moleculară. *Substanța trece din starea lichidă în starea gazoasă.* Moleculele substanțelor în stare gazoasă, căutînd să ocupe spațiul care le stă la dispoziție, cînd întîlnesc în calea lor un obstacol, de exemplu peretele vasului în care se găsesc, se ciocnesc de acesta, exercitînd o presiune asupra peretelui. (Dacă volumul ocupat de un gaz se micșorează, moleculele acestuia vor lovi mai des peretele vasului și deci presiunea gazului crește.)

În mod similar, în urma scăderii temperaturii unui gaz, agitația moleculelor scade, forța de atracție reciprocă se intensifică, moleculele substanței se apropie între ele pînă la o anumită distanță, iar *substanța din starea gazoasă trece în starea lichidă.*

La o scădere și mai mare a temperaturii, agitația moleculelor slăbește din ce în ce mai mult, pînă cînd acestea ocupă poziții ordonate fixe, în jurul cărora vibrează : *substanța din starea lichidă a trecut în starea solidă.*

Definirea substanței simple și a substanței compuse prin existența atomilor și a moleculelor. Avînd în vedere că substanțele simple nu pot fi descompuse prin mijloace chimice în alte substanțe, înseamnă că *moleculele substanțelor simple sînt formate din o singură specie de atomi* (atomi ai aceluiași element). De exemplu, molecula de hidrogen conține doi atomi numai de hidrogen ; moleculele de clor conțin doi atomi numai de clor etc.

Teoria atomică și moleculară arată diferențierea între substanța simplă și element. De exemplu există o substanță simplă ale cărei molecule sînt formate din doi atomi de oxigen: este oxigenul. Dar mai există și o substanță simplă ale cărei molecule sînt formate din trei atomi, tot de oxigen : este ozonul, o substanță cu alte proprietăți decît oxigenul. Deci elementul oxigen poate exista în forma a două substanțe simple : oxigenul și ozonul.

Spre deosebire de substanțele simple, substanțele compuse, în urma unor reacții chimice, pot fi descompuse în substanțe simple. Aceasta înseamnă că *moleculele substanțelor compuse sînt alcătuite din mai multe specii de atomi* (atomi ai mai multor elemente). Astfel, prin descompunerea apei, ale cărei molecule conțin atomi de hidrogen și atomi de oxigen, rezultă atomii celor două elemente componente, care se unesc cîte doi și formează moleculele substanțelor simple : hidrogen și oxigen.

Cunoscînd aceste noțiuni se poate înțelege bine și noțiunea de substanță *chimic pură.*

Pînă acum s-a definit substanţa chimic pură drept substanţa care nu conţine substanţe străine, adică are o compoziţie calitativă şi cantitativă constantă. Însă ca o substanţă să aibă o compoziţie calitativă şi cantitativă constantă, ea trebuie să fie perfect identică în orice punct al masei ei. Aceasta înseamnă *că moleculele unei substanţe pure trebuie să aibă aceeaşi compoziţie atomică, adică trebuie să fie identice.* De exemplu, pentru ca apa să fie chimic pură, ea trebuie să conţină în toată masa ei numai molecule de apă.

Masă atomică şi masă moleculară. Moleculele, ca şi atomii, fiind particule de materie, au masă [1]). În unitatea obişnuită de măsură a masei — gramul — masa unui atom de hidrogen este $1{,}673 \cdot 10^{-24}$ g adică 0,000 000 000 000 000 000 000 001 673 g), a unui atom de oxigen $26{,}557 \cdot 10^{-24}$ g, a unui atom de uraniu $392 \cdot 10^{-24}$ g.

Deoarece masele absolute ale atomilor sînt greu de utilizat, din motive practice s-a considerat drept unitate de măsură a masei atomice, adică *unitatea de masă atomică*, care se notează prescurtat *amu*, a 1/16 parte din masa atomului de oxigen. Valoarea ei în grame este deci $1{,}65979 \cdot 10^{-24}$ g (de unde 1 g $= 6{,}025 \cdot 10^{23}$ amu).

În acest caz, masa atomului de hidrogen este 1,008, a atomului de sulf 32,066, a atomului de uraniu 238,07.

În 1961, s-a convenit însă să se adopte o scară de masă atomică luînd ca bază masa atomică a unuia din izotopii carbonului, anume izotopul ^{12}C, unitatea de masă atomică fiind considerată a 1/12 parte din masa atomică a acestui izotop.

Deci *masa atomică a unui element* este numărul care arată de cîte ori atomul elementului respectiv este mai greu decît a 1/12 parte din masa izotopului ^{12}C, adică *este raportul dintre masa atomică a elementului respectiv şi 1/12 parte din masa atomică a izotopului* ^{12}C.

Pe această bază masa atomică a hidrogenului este 1,00797, a oxigenului 15,9994, a sulfului 32,064, a uraniului 238,03[2]).

Masa unei molecule este egală cu suma maselor atomilor componenţi. Astfel, molecula de hidrogen fiind formată din doi atomi de hidrogen, masa ei este $2 \cdot 1{,}008 = 2{,}016$ amu ; molecula de apă fiind formată din doi atomi de hidrogen şi un atom de oxigen, masa ei este $(2 \cdot 1{,}008) + 16{,}000 =$ $= 18{,}016$ amu.

Deci *masa moleculară a unei substanţe* este numărul care arată de cîte ori o moleculă din acea substanţă este mai grea decît a 1/12 parte din

---

[1]) Se obişnuieşte încă, să se folosească în loc de *masă atomică*, respectiv *moleculară*, noţiunea de *greutate atomică*, respectiv *moleculară*. Or, se ştie că *masa este măsura cantităţii de materie dintr-un corp dat.* Ea rămîne aceeaşi, indiferent unde şi în ce condiţii există corpul. *Greutatea* se schimbă cu locul de pe suprafaţa pămîntului, întrucît ea *este o măsură a atracţiei pămînteşti pentru materia conţinută într-un corp dat* : *greutatea este produsul dintre masă şi acceleraţie.* Variaţia de la un loc la altul a distanţei dintre centrul pămîntului şi un corp anumit de pe suprafaţa lui cauzează o variaţie proporţională în greutatea corpului, ca urmare a legii atracţiei universale.

Deci chimistul lucrează de fapt cu masa şi nu cu greutatea.

[2]) În practică se folosesc valori rotunjite.

masa izotopului ^{12}C, adică *este raportul dintre masa moleculară a substanţei respective şi a 1/12 parte din masa atomică a izotopului* ^{12}C. Astfel, 2,016 reprezintă masa moleculară a hidrogenului, 18,016 masa moleculară a apei, 17,032 masa moleculară a amoniacului.

Atom-gram şi moleculă-gram. Masa atomică şi masa moleculară reprezentînd numai un raport între două mase, sînt numere fără dimensiuni, adică nu se exprimă în unităţi de măsură. Dacă se consideră însă, un număr de grame egal cu masa atomică a unui element, de exemplu 1,008 g hidrogen, 16,0 g oxigen, 35,45 g clor etc., aceste cantităţi se numesc *atomi-gram*.

Deci, *un atom-gram reprezintă cantitatea dintr-un element a cărei masă, exprimată în grame, este numeric egală cu masa atomică a acelui element.*

Tot aşa, dacă se consideră din diferite substanţe, simple sau compuse, un număr de grame egal cu masa lor moleculară, de exemplu 2,016 g hidrogen, 32 g oxigen, 70,90 g clor, 17,032 g amoniac, aceste cantităţi sînt cunoscute sub numele de *molecule-gram*.

Deci, *o moleculă-gram, numită şi un mol, reprezintă cantitatea dintr-o substanţă (simplă sau compusă) a cărei masă, exprimată în grame, este numeric egală cu masa ei moleculară.*

Legile chimiei explicate prin structura atomică şi moleculară. Legile fundamentale ale chimiei, verificate şi confirmate prin experienţe, îşi găsesc explicaţia teoretică în structura materiei. Astfel, *legea conservării masei materiei* arată că masa totală a substanţelor, rezultate dintr-o reacţie chimică este egală cu masa totală a substanţelor care au reacţionat. După cum se ştie, într-o reacţie chimică atomii din moleculele substanţelor reactante trec în moleculele produselor de reacţie. Cum numărul atomilor care intră în reacţie, cum şi masa fiecărui atom, rămîn neschimbate, înseamnă că şi masa tuturor atomilor, atît înainte, cît şi după reacţie, rămîne aceeaşi. Aşa se explică de ce masa totală a substanţelor reactante este egală cu masa totală a produselor reacţiei.

Conform *legii constanţei compoziţiei*, fiecare substanţă pură conţine totdeauna aceleaşi elemente în acelaşi raport de masă, adică are totdeauna o compoziţie calitativă şi cantitativă constantă. Este cunoscut că molecula unei substanţe rezultă din unirea atomilor elementelor componente. Dar fiecare atom al unui element se uneşte totdeauna cu un număr de atomi definiţi; de aceea, moleculele au o compoziţie strict determinată. Întrucît toate moleculele unei substanţe au compoziţia identică, adică se compun din aceleaşi numere de atomi ai fiecărui element component, şi avînd în vedere că masa atomică a fiecărui element este constantă, înseamnă că şi compoziţia substanţei date trebuie să fie constantă. De exemplu, o moleculă de apă este alcătuită din doi atomi de hidrogen şi un atom de oxigen; deoarece masa atomică a hidrogenului este 1 şi a oxigenului 16, înseamnă că raportul de mase între hidrogen şi oxigen este 2 : 16, adică 1 : 8.

Tot aşa, dacă două elemente pot forma între ele mai multe combinaţii, înseamnă că atomul unui element se poate combina cu un număr variat (1, 2, 3, . . .) de atomi ai celuilalt element. La fel ca aceste cifre trebuie să se comporte însă între ele, şi cantităţile de masă, fapt arătat de *legea*

proporțiilor multiple. Astfel, în cazul formării oxizilor de azot, ținînd seamă că 1 atom de oxigen este de 1,142 ori mai greu decît un atom de azot, se observă că :

protoxidul de azot conține la 2 atomi azot 1 atom oxigen, adică la
1 g azot . . . . 0,571 g oxigen ;
monoxidul de azot conține la 1 atom azot 1 atom oxigen, adică la
1 g azot . . . . 1,142 g oxigen ;
trioxidul de azot conține la 2 atomi azot 3 atomi oxigen, adică la
1 g azot . . . . 1,713 g oxigen ;
bioxidul de azot conține la 1 atom azot 2 atomi oxigen, adică la
1 g azot . . . . 2,284 g oxigen ;
pentoxidul de azot conține la 2 atomi azot 5 atomi oxigen, adică la
1 g azot . . . . 2,855 g oxigen.
Masele indicate se găsesc între ele în raporturile 1 : 2 : 3 : 4 : 5.

Formule chimice. Compoziția unei substanțe se exprimă prin simbolurile chimice ale atomilor elementelor componente. De exemplu, o moleculă de oxid de mercur, fiind formată dintr-un atom de mercur și un atom de oxigen, are notația chimică HgO ; o moleculă de sulfură de fier, conținînd un atom de fier și un atom de sulf, are notația chimică FeS.

Dacă în molecula unei substanțe se găsesc mai mulți atomi din același element, atunci numărul de atomi din moleculă se notează cu o cifră, scrisă jos, la dreapta simbolului : un *indice.* (Indicele este totdeauna un număr întreg, deoarece la alcătuirea unei molecule intră numai un număr întreg de atomi.)

Reprezentarea prin simboluri chimice a compoziției unei substanțe constituie formula chimică a substanței respective.

Molecula hidrogenului fiind formată din doi atomi, are formula chimică H_2.

Dacă trebuie arătat un număr de atomi distincți sau molecule distincte, atunci se scrie cifra respectivă, numită *coeficient*, înaintea notației chimice. De exemplu, doi atomi de hidrogen se notează $2H$, iar două molecule de hidrogen $2H_2$ (știind că molecula de hidrogen este formată din doi atomi).

Pe cînd simbolul chimic al unui element reprezintă numele elementului, un atom din acel element, o cantitate (de masă) din acel element, numeric egală cu masa lui atomică, formula chimică a unei substanțe indică o moleculă din substanța respectivă [1]), elementele prezente în moleculă, numărul de atomi ai fiecărui element, cantitatea din acea substanță, numeric egală cu masa ei moleculară, compoziția gravimetrică a substanței.

De exemplu, formula H_2O arată că substanța este apa, molecula ei este formată din două elemente : hidrogen și oxigen, în moleculă există doi atomi de hidrogen și un atom de oxigen ; masa ei moleculară este : $2 \cdot 1 + 16 = 18$. Deoarece în molecula de apă la 2 părți de masă hidrogen, corespund 16 părți de masă oxigen, înseamnă că raportul masic între hidrogen și oxigen este 2 : 16, adică 1 : 8.

---

[1]) S-au subînțeles și substanțele care nu formează molecule propriu-zise (v. „Combinații ionice").

Formula care indică numai speciile de atomi ale elementelor componente şi raportul numeric între aceşti atomi, fără a ţine seamă de natura legăturilor dintre atomi, se numeşte formulă brută sau empirică.

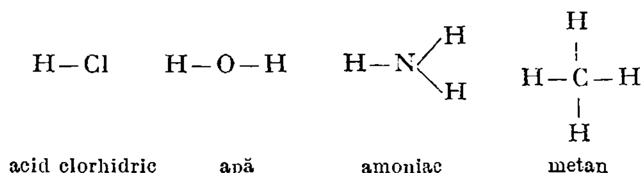
Formula brută nu dă totdeauna indicaţii precise asupra naturii combinaţiei chimice. Foarte des există diferite substanţe care au aceeaşi formulă brută, dar care se deosebesc prin masa moleculară sau structura diferită a moleculei. *Formula care indică specia şi numărul atomilor din fiecare element component din moleculă se numeşte formula reală* sau *moleculară.*

Formula reală poate fi identică cu formula empirică sau poate fi un multiplu de numere întregi al acesteia.

Pentru determinarea formulei reale a unei substanţe compuse trebuie să se cunoască, în afară de compoziţia substanţei, şi masa ei moleculară. De exemplu, după raportul atomic 1 : 1 între conţinutul de oxigen şi hidrogen determinat la o substanţă, formula empirică a substanţei este HO; masa corespunzătoare formulei HO este $1 + 16 = 17$. Masa moleculară reală a substanţei este însă 34, adică de două ori mai mare. Aceasta înseamnă că formula reală a substanţei necunoscute este H_2O_2. (Substanţa respectivă este apa oxigenată.)

De multe ori, nici formula moleculară nu este suficientă pentru identificarea unei substanţe. Mai ales în cazul combinaţiilor organice, unei anumite formule moleculare îi corespund mai multe combinaţii. Deosebirile dintre proprietăţile unor asemenea combinaţii se datoresc faptului că, în molecule, atomii sînt aşezaţi diferit unii faţă de alţii, adică moleculele au structuri diferite. *Formulele care reprezintă modul de legare a atomilor între ei în moleculă se numesc formule de structură.*

Exemple de formule de structură sînt:



Relaţii între valenţa unui element şi formula combinaţiilor sale. Cînd atomii se unesc între ei pentru a forma molecule, conform legii constanţei compoziţiei, această unire se face totdeauna între un număr anumit de atomi. Astfel, la apă, H_2O, doi atomi de hidrogen sînt legaţi de un atom de oxigen; la acidul clorhidric, HCl, un atom de hidrogen este legat de un atom de clor; la amoniac, NH_3, trei atomi de hidrogen sînt legaţi de un atom de azot; la metan, CH_4, patru atomi de hidrogen sînt legaţi de un atom de carbon. Din aceste exemple se observă că un atom de hidrogen nu poate lega mai mult de un atom de alt element, însă atomii diferitelor elemente pot lega 1, 2, 3 sau 4 atomi de hidrogen.

În unele substanţe hidrogenul poate fi înlocuit de alte elemente, şi anume de metale. De exemplu, un atom de sodiu poate înlocui un atom de hidrogen din o moleculă de acid clorhidric şi rezultă clorura de sodiu, NaCl; un atom de zinc poate înlocui cîte un atom de hidrogen din două

molecule de acid clorhidric și rezultă clorura de zinc, $ZnCl_2$; un atom de aluminiu poate înlocui cîte un atom de hidrogen din trei molecule de acid clorhidric și rezultă clorura de aluminiu, $AlCl_3$.

Proprietatea unui atom al unui element de a se combina cu un anumit număr de atomi ai altor elemente se numește valența acelui element.

Valența hidrogenului este considerată drept unitate. Ca urmare, valența unui atom al unui element este numărul atomilor de hidrogen (sau echivalenții lor) cu care se poate combina un atom din elementul respectiv.

După cum pot lega sau substitui 1, 2, 3, 4, . . . , 8, atomi de hidrogen, elementele se împart în: *monovalente*, *bivalente*, *trivalente*, *tetravalente*, . . . , *octavalente*. De exemplu, în molecula de acid clorhidric, HCl, atomul de clor este monovalent. Din formula moleculei de apă, H_2O, se constată că atomul de oxigen este bivalent. În molecula de amoniac NH_3, atomul de azot este trivalent. Carbonul este tetravalent, ceea ce se observă din formula metanului, CH_4.

Ținînd seamă că echivalentul unui element reprezintă numărul care arată cîte grame din acel element se combină cu 1,008 g hidrogen (sau 8 g oxigen), înseamnă că între valența, masa atomică și echivalentul unui element există următoarea relație:

$$\text{valența} = \frac{\text{masa atomică}}{\text{echivalent}}.$$

Regula valenței. Atomii dintr-o combinație nu au valențe libere; valențele atomilor componenți se saturează reciproc. Deci, numărul unităților de valență ale atomilor unui element trebuie să fie egal cu numărul unităților de valență ale atomilor celuilalt element. Astfel, în molecula de oxid de aluminiu, Al_2O_3, aluminiul fiind un element trivalent, numărul unităților de valență a doi atomi de aluminiu este șase; oxigenul fiind un element bivalent, numărul unităților de valență a trei atomi de oxigen este tot șase.

Nu trebuie să se confunde numărul unităților de valență ale atomilor unui element dintr-o combinație cu valența acestui element. *Numărul unităților de valență ale atomilor unui element se obține înmulțind valența elementului cu numărul de atomi ai elementului din combinație* (în exemplul oxidului de aluminiu, Al_2O_3, numărul unităților de valență ale aluminiului este șase, pe cînd valența aluminiului este trei).

Exemplu. Să se stabilească valența arsenului în compusul As_2O_5, știind că oxigenul are valența doi.

R e z o l v a r e. Avînd în vedere că în moleculă sînt cinci atomi de oxigen, înseamnă că numărul total al unităților de valență ale oxigenului este $5 \times 2 = 10$. Conform regulii valenței, și numărul total al unităților de valență ale arsenului este 10. Deoarece aceste unități de valență aparțin la doi atomi de arsen, înseamnă că fiecare atom are $10 : 2 = 5$ valențe. Prin urmare, arsenul în As_2O_5 este pentavalent.

Stabilirea formulei unei combinații după valența elementelor componente. Pe baza regulii valenței se poate stabili formula unei combinații formată din două elemente, atunci cînd se cunoaște valența lor.

Pentru aceasta se determină cel mai mic multiplu comun al numerelor care arată valenţele elementelor respective (acesta reprezentînd numărul unităţilor de valenţă ale atomilor fiecărui element) şi se împarte prin numărul care arată valenţa fiecărui element; cîtul reprezintă indicele elementului respectiv.

Exemplu. Să se stabilească formula oxidului de fosfor. ştiind că valenţa fosforului este 5 şi a oxigenului 2.

R e z o l v a r e. Cel mai mic multiplu comun între 5 şi 2 este 10.

Deci:

— numărul atomilor de fosfor este 10 : 5 = 2;

— numărul atomilor de oxigen este 10 : 2 = 5.

Prin urmare, formula oxidului de fosfor este P_2O_5.

În general, în formula compuşilor formaţi din două elemente, indicele unui element este egal cu numărul care arată valenţa celuilalt element, şi invers.

Relaţii între compoziţia unei substanţe şi formula ei. Cînd se cunoaşte compoziţia procentuală a unei substanţe, i se poate determina formula şi, invers, cunoscînd formula unei substanţe, i se poate determina compoziţia.

Stabilirea formulei unei substanţe după compoziţia ei procentuală. Pentru a stabili formula unei substanţe cunoscînd compoziţia ei procentuală (care se determină prin analiză), adică pentru a exprima această compoziţie în atomi-gram, trebuie să se calculeze raportul în care se găsesc între ei atomii elementelor componente ale substanţei. Pentru aceasta:

— se împart procentele de masă, pentru fiecare element, la masa atomică a elementului respectiv;

— se determină raportul între cîturile rezultate, care au fost împărţite prin cîtul cel mai mic, şi se obţine numărul relativ de atomi ai fiecărui element component.

Exemplul 1. Să se stabilească formula substanţei care conţine 32,38 % sodiu, 22,57 % sulf şi 45,05 % oxigen.

R e z o l v a r e. Pentru a cunoaşte în ce raport se găsesc între ei atomii de sodiu, de sulf şi de oxigen în molecula substanţei trebuie întîi să se determine numărul de atomi-gram respectivi, ceea ce se face împărţind valorile determinate prin analiză, la masele atomice ale sodiului (22,99), sulfului (32,06) şi oxigenului (16):

$$32{,}38 \text{ g sodiu conţin } \frac{32{,}38}{22{,}99} = 1{,}408 \text{ atomi-gram Na}$$

$$22{,}57 \text{ g sulf conţin } \frac{22{,}57}{32{,}06} = 0{,}704 \text{ atomi-gram S}$$

$$45{,}05 \text{ g oxigen conţin } \frac{45{,}05}{16} = 2{,}816 \text{ atomi-gram O}$$

Raportul între componente este 1,408 : 0,704 : 2,816, adică 2 : 1 : 4. Aşadar, în compoziţia substanţei există doi atomi de sodiu, la un atom de sulf şi la patru atomi de oxigen. Deci formula substanţei este Na_2SO_4 (este sulfatul de sodiu).

Exemplul 2. Să se stabilească formula substanţei care conţine 43,64 % oxigen şi 56,36 % fosfor (masa atomică a fosforului este 30,97).

Rezolvare. Se determină numărul de atomi-gram de oxigen şi de fosfor:

43,64 g oxigen conţin 43,64/16 = 2,73 atomi-gram O

56,36 g fosfor conţin 56,36/30,97 = 1,82 atomi-gram P

Din raportul numărul de atomi de oxigen/numărul de atomi de fosfor = 2,73 : 1,82, ar reieşi, însă, că un atom de fosfor se combină cu 1 1/2 atomi de oxigen. Deoarece în compoziţia unei molecule intră numai atomi întregi şi cum 2,73 : 1,82 este ca şi 3 : 2, înseamnă că doi atomi de fosfor se combină cu trei atomi de oxigen. Deci formula substanţei este P_2O_3 (trioxidul de fosfor).

Exemplul 3. Să se stabilească formula substanţei care conţine 92,3 % carbon şi 7,7 % hidrogen, ştiind că masa moleculară a substanţei este 26.

Rezolvare. Se determină numărul de atomi-gram de carbon şi de hidrogen:

92,3 g carbon conţin 92,3/12 = 7,7 atomi-gram C

7,7 g hidrogen conţin 7,7/1,008 = 7,7 atomi-gram H

Din raportul 7 : 7, adică 1 : 1, ar rezulta că substanţa are formula CH. Masa moleculară corespunzătoare formulei CH este 12+1 = 13. Deoarece masa moleculară reală a substanţei (26) este de două ori mai mare decît masa moleculară calculată (13), rezultă că formula reală a substanţei este $(CH)_2$, adică C_2H_2 (acetilena).

Stabilirea compoziţiei procentuale a unei substanţe după formula ei. Pentru a determina compoziţia procentuală a unei substanţe se procedează astfel:

— se calculează masa moleculară a substanţei;

— se împarte masa atomică a fiecărui element (sau a multiplilor lui) prin masa moleculară a substanţei şi se înmulţeşte rezultatul obţinut cu 100.

Exemplul 1. Să se calculeze compoziţia procentuală a acidului sulfuric, H_2SO_4.

Rezolvare. Se calculează masa moleculară a acidului sulfuric, după formula lui chimică, H_2SO_4, cunoscînd masele atomice ale hidrogenului (1), oxigenului (16) şi sulfului (32). Ea este (2·1) + 32 + (4·16) = 98.

Apoi se calculează procentele componentelor:

— pentru hidrogen...$2 \cdot 1/98 = x/100$; de unde $x = 2 \cdot 1/98 \cdot 100 = 2{,}04$ % H_2

— pentru sulf... $32/98 = y/100$; de unde $y = 32/98 \cdot 100 = 32{,}65$ % S

— pentru oxigen...$4 \cdot 16/98 = z/100$; de unde $z = 4 \cdot 16/98 \cdot 100 = 65{,}31$ % O_2

Aşadar, acidul sulfuric conţine: 2,04 % H_2, 32,65 % S şi 65,31 % O_2.

Exemplul 2. Să se stabilească compoziţia procentuală a fosfatului disodic, Na_2HPO_4.

Rezolvare. Se stabileşte întîi masa moleculară a substanţei: (2 · 23) + 1 + 31 + + (4 · 16) = 142.

Apoi se calculează procentele componentelor:

— pentru sodiu... $2 \cdot 23/142 = x/100$; de unde: $x = 2 \cdot 23/142 \cdot 100 = 32{,}40$ % Na

— pentru hidrogen... $1/142 = y/100$; de unde $y = 1/142 \cdot 100 = 0{,}71$ % H_2

— pentru oxigen... $4 \cdot 16/142 = z/100$; de unde $z = 4 \cdot 16/142 \cdot 100 = 45{,}07$ % O_2

Aşadar, compoziţia procentuală a fosfatului disodic este: 32,40 % Na, 0,71 % H_2, 21,82 % P şi 45,07 % O_2. (În acest exemplu, fosforul a fost calculat prin diferenţă pînă la 100.)

Din cele de mai sus rezultă că procentul unui element care intră în compoziţia unei combinaţii cu formulă chimică cunoscută se poate determina cu relaţia:

$$X\% = \frac{n_x A_x}{M} \cdot 100$$

în care : X este procentul (de masă) al elementului x în combinaţie ;
n_x — numărul atomilor de element x în combinaţie ;
A_x — masa atomică a elementului x ;
M — masa moleculară a combinaţiei (suma maselor atomice ale tuturor atomilor din moleculă).

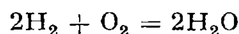
Ecuaţii chimice. *Ecuaţia chimică este o reprezentare a unei reacţii chimice prin formule chimice.* Ea arată :

1. ce substanţe intră în reacţie, adică *reactanţii* ; 2. ce produse rezultă din reacţie, adică *produsele de reacţie* ; 3. numărul de molecule ale substanţelor care intră în reacţie ; 4. numărul de molecule ale produselor care rezultă din reacţie ; 5. proporţiile de mase (în unele reacţii, de volume) în care substanţele reacţionează pentru a da produse definite.

Ecuaţia chimică este alcătuită din două părţi, unite prin semnul egalităţii : în partea stîngă se notează formulele reactanţilor, iar în partea dreaptă, formulele produselor de reacţie. Prin aceasta, ecuaţia chimică este expresia *calitativă* a unei reacţii.

Conform legii conservării masei materiei, la reacţiile chimice, cîţi atomi dintr-un element intră într-o reacţie trebuie să fie cuprinşi şi în substanţele rezultate. Ecuaţia chimică fiind o egalitate — exprimată în moli — între suma maselor reactanţilor şi aceea a maselor produselor de reacţie, este expresia *cantitativă* a unei reacţii.

De exemplu, reacţia de formare a apei, reprezentată prin ecuaţia :



$$2H_2 + O_2 = 2H_2O$$

arată că :

— prin unirea hidrogenului cu oxigenul rezultă apa (aceasta este expresia calitativă a reacţiei) ;

— în această reacţie, două molecule de hidrogen combinîndu-se cu o moleculă de oxigen pentru a forma două molecule de apă, raportul de combinare între hidrogen şi oxigen este 1 : 8 (în mase), respectiv 2 : 1 (în volume) (aceasta este expresia cantitativă a reacţiei).

Stabilirea unei ecuaţii chimice. Pentru scrierea ecuaţiilor chimice se dau următoarele recomandaţii :

— se scriu formulele substanţelor : în partea stîngă a ecuaţiei, formulele reactanţilor, iar în partea dreaptă, formulele produselor de reacţie (aşa se reprezintă scheletul ecuaţiei) ;

— se stabilesc raporturile de mase (sau de volume) între substanţele care iau parte la reacţie, adică se echilibrează numărul atomilor elementelor, astfel încît numărul de atomi ai fiecărui element din substanţele reactante să fie egal cu numărul de atomi ai elementului respectiv din produsele de reacţie (adică se calculează coeficienţii, care se scriu apoi în faţa formulelor corespunzătoare).

Exemplu. Să se stabilească ecuaţia formării oxidului de magneziu din magneziu şi oxigen.

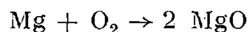
Întrucît molecula de magneziu este formată dintr-un singur atom şi molecula de oxigen este formată din doi atomi, scheletul reacţiei este :



$$Mg + O_2 \rightarrow MgO$$

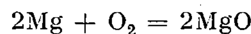
(Săgeata arată sensul reacţiei.)

Se verifică apoi numărul de atomi care intervin în reacţie. Numărul de atomi de magneziu înainte şi după reacţie este acelaşi, unu. Numărul de atomi de oxigen în partea stîngă este doi, iar în partea dreaptă este unu. Pentru ca numărul de atomi de oxigen să fie egal în ambele părţi ale ecuaţiei, trebuie să existe două molecule de oxid de magneziu ; de aceea se scrie coeficientul 2 înaintea formulei oxidului de magneziu :



$$Mg + O_2 \rightarrow 2\ MgO$$

Cum însă coeficientul formulei oxidului de magneziu nu se referă numai la oxigen ci şi la magneziu, înseamnă că şi în partea stîngă a ecuaţiei trebuie să fie doi atomi de magneziu ; de aceea se scrie şi înaintea simbolului magneziului, din partea stîngă a ecuaţiei, coeficientul 2. Ecuaţia reacţiei este deci :



$$2Mg + O_2 = 2MgO$$

EXERCIŢII

1. Cîte grame reprezintă : 2 atomi-gram sulf, 0,5 atomi-gram carbon, 1 atom-gram clor?
R : 64 g S ; 6 g C ; 17,7 g Cl.
2. Cîţi atomi-gram reprezintă : 12,1 g hidrogen, 160 g oxigen, 42 g azot ?
R : 12 atomi-gram H ; 10 atomi-gram O ; 3 atomi-gram N.
3. Cîte grame reprezintă : 1 mol Al_2O_3 ; 0,5 mol Na_2CO_3 ; 5 mol H_2SO_4?
R : 102 g Al_2O_3 ; 53 g Na_2CO_3 ; 490 g H_2SO_4.
4. Cîţi moli se găsesc în 12,1 g hidrogen, 270 g apă, 85 g amoniac?
R : 6 mol H_2 ; 15 mol H_2O ; 5 mol NH_3.
5. Cîte grame hidrogen şi clor se găsesc în 5 mol acid clorhidric?
R : 5 g H_2 ; 177,5 g Cl_2.
6. Cîţi atomi-gram carbon se găsesc în 132 g bioxid de carbon?
R : 3 atomi-gram.
7. În ce cantitate de amoniac se găsesc 3 atomi-gram azot ?
R : 3 mol, respectiv 51 g NH_3.
8. Să se stabilească formulele compuşilor care conţin : 71 % Ca şi 29 % O_2 ; 50 % S şi 50 % O_2 ; 27 % C şi 73 % O_2 ; 40 % Ca, 12 % C şi 48 % O_2 ; 57,5 % Na, 40 % O_2 şi 2,5 % H_2 ; 18 % Ca, 32 % Cl şi 50 % H_2O.
R : CaO ; SO_2 ; CO_2 ; $CaCO_3$; NaOH ; $CaCl_2 \cdot 6H_2O$.
9. Să se stabilească formulele substanţelor care conţin : S : O = 2 : 2 ; Ca : O = 5 : 2 ; C : H = 3 : 1.
R : SO_3 ; CaO ; CH_4.
10. Să se stabilească formula moleculară a substanţei care are compoziţia : 85,7 % carbon şi 14,3 % hidrogen, iar masa ei moleculară este 42.
R : C_3H_6.
11 Prin arderea a 4 g dintr-o substanţă alcătuită numai din carbon şi hidrogen (hidrocarbură) rezultă 9 g H_2O şi 11 g CO_2. Care este formula substanţei ?
R : CH_4.
12. Să se stabilească compoziţia procentuală a substanţelor : H_3PO_4 ; $Ca(OH)_2$; $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.
R : 3 % H_2, 32 % P, 65 % O_2 ; 54 % Ca, 43 % O_2, 3 % H_2 ; 25,5 % Cu, 12,8 % S, 25,7 % O_2, 36 % H_2O.

4

LEGILE GAZELOR

Starea de agregare în care se găseşte o substanţă este dependentă de presiune, de volum şi de temperatură. Aceste mărimi se numesc *variabile de stare*, întrucît folosesc la descrierea stării unei substanţe sau a unui amestec.

La o anumită cantitate de substanţă, variabilele de stare sînt dependente între ele. De exemplu, cînd se încălzeşte un corp, el se dilată, adică volumul este o funcţie de temperatură; dacă se măreşte volumul unui gaz la temperatură constantă, înseamnă că presiunea se micşorează, deci este dependentă de volum. *Relaţia matematică a variabilelor de stare reprezintă ecuaţia termică de stare* a substanţei respective. Astfel, dacă se notează presiunea cu p, volumul cu V şi temperatura absolută cu T, atunci între aceste mărimi există relaţia funcţională:

$$f(p, V, T) = 0$$

de unde, de exemplu, presiunea se poate exprima ca funcţie de volum şi temperatură, adică $p = f(V, T)$.

La gaze, forţele de atracţie reciprocă între particule sînt slabe. Din acest punct de vedere se face o deosebire între *gaze perfecte* sau *ideale* şi *gaze reale*.

GAZE PERFECTE (ideale)

Prin gaze perfecte (ideale) se înţeleg gazele la care forţele de atracţie reciprocă între particule pot fi considerate nule.

Pentru a cerceta ecuaţia termică de stare a gazelor perfecte se va considera constantă cîte una din variabilele de stare şi se va studia dependenţa între celelalte două. Legile deduse astfel vor fi cuprinse apoi într-o lege generală.

Legea lui Boyle-Mariotte. Legea lui Boyle-Mariotte [1]) arată că: la *temperatură constantă, volumul unei mase determinate de gaz este invers proporţional cu presiunea sub care se află gazul.*

De exemplu, dacă se dublează presiunea exercitată asupra a 2 l gaz, volumul gazului descreşte pînă la 1 l (fig. 8). Matematic, legea se scrie:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{p_2}{p_1},$$

sau

$$p_1V_1 = p_2V_2,$$

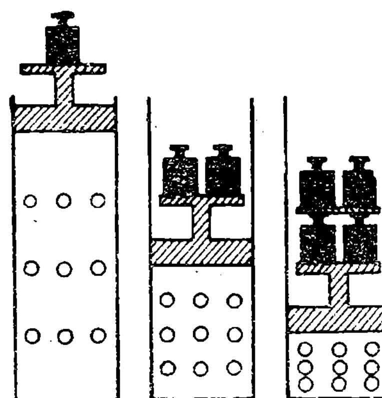


Fig. 8. Efectul presiunii asupra volumului unui gaz.

în care V_1 şi p_1 reprezintă volumul şi presiunea iniţială a gazului, iar V_2 şi p_2, noul volum şi noua presiune.

Deci, *la temperatură constantă, produsul dintre presiunea şi volumul unei mase anumite de gaz este constant*:

$$pV = k; \qquad k = \text{const.}$$

k este o constantă valabilă pentru o anumită temperatură (şi anumită cantitate de gaz). Reprezentînd grafic dependenţa presiunii p de volumul V se obţine pentru fiecare temperatură o hiperbolă echilaterală (fig. 9). Asemenea curbe se numesc *izoterme* (în lb. greacă: *isos* = egal, *thermos* = cald).

Legea lui Boyle-Mariotte are valabilitate în domeniul presiunilor nu prea mari şi la temperaturi normale. La presiuni foarte înalte, toate gazele prezintă abateri de la această lege. Astfel, de exemplu, dacă la azot la presiunea de 1 At, produsul $pV = 1$, la 1 000 At, $pV > 2$, ceea ce dovedeşte o abatere de la comportarea de gaz perfect.

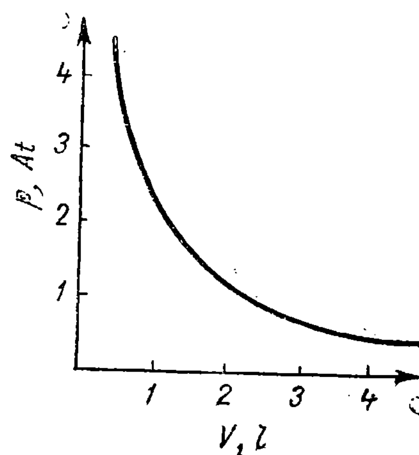


Fig. 9. Reprezentarea legii lui Boyle-Mariotte în diagrama $p-V$.

Exemplul 1. Cunoscînd că presiunea unui gaz, care ocupă un volum de 2,5 l, este egală cu 1,2 At, să se afle presiunea, dacă, fără a modifica temperatura, se comprimă gazul pînă la un volum de 1 l.

R e z o l v a r e. Se aplică legea lui Boyle-Mariotte:

$$p_1V_1 = p_2V_2$$

După datele problemei:

$$V_1 = 2{,}5; \quad p_1 = 1{,}2 \text{ At}$$
$$V_2 = 1; \quad p_2 = x \text{ At}$$

[1]) Deducerea acestei legi a fost făcută în mod independent de *R. Boyle* (1662) şi E. *E. Mariotte* (1679).

se poate scrie :

$$1{,}2 \cdot 2{,}5 = x \cdot 1, \text{ de unde } x = 3.$$

Prin urmare, presiunea p_2 este 3 At.

Legea lui Gay-Lussac. Variația volumului unui gaz cu temperatura la presiune constantă este exprimată prin legea lui Gay-Lussac : *la presiune constantă, volumul unei mase determinate de gaz se mărește (sau se micșorează), pentru fiecare creștere (sau scădere) de 1°C, cu 1/273 din volumul pe care îl ocupă la 0°C*[1].

Valoarea 1/273, mai exact 1/273,15, se numește *coeficientul de dilatare termică* a gazelor ideale.

Notînd cu V_0 volumul gazului la 0°C, iar cu V_1 volumul pe care îl ocupă la temperatura t_1, legea se poate scrie :

$$V_1 = V_0 + \frac{V_0}{273} t_1 = V_0 \left(\frac{273 + t_1}{273} \right).$$

Adoptînd notarea temperaturilor în grade Kelvin : $T = 273 + t$, legea lui Gay-Lussac poate fi exprimată într-o formă mai adecvată :

$$V_1 = V_0 \frac{T_1}{273}.$$

Deoarece $V_0/273$ are o valoare constantă pentru gazul respectiv, înseamnă că la o temperatură T_2, volumul aceluiași gaz va fi :

$$V_2 = V_0 \frac{T_2}{273},$$

Așadar :

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2} \text{ sau } \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}.$$

Deci, *la presiune constantă, volumul unei mase determinate de gaz variază direct proporțional cu temperatura absolută* :

$$\frac{V}{T} = k'; \quad k' = \text{const.}$$

Reprezentarea grafică a relației între volumul gazului și temperatură la presiune constantă este o dreaptă care intersectează ordonata într-un punct ce corespunde valorii V_0. O asemenea dreaptă se numește *izobară* (în lb. greacă *barys* = greu).

---

[1]) Observația că volumul unui gaz variază nu numai cu presiunea, ci și cu temperatura, a fost făcută pentru prima dată de *J. A. Charles* (1787) și confirmată apoi de *Gay-Lussac* (1802), care a determinat și cantitățile cu care variază volumul unui gaz la schimbarea temperaturii. De aceea, legea respectivă se numește uneori și *legea lui Charles — Gay-Lussac.*

Pentru mase diferite de gaze rezultă o familie de drepte care intersectează ordonata în puncte diferite şi se întîlnesc într-un punct pe abscisă, corespunzător la $t = -273°C$ (fig. 10).

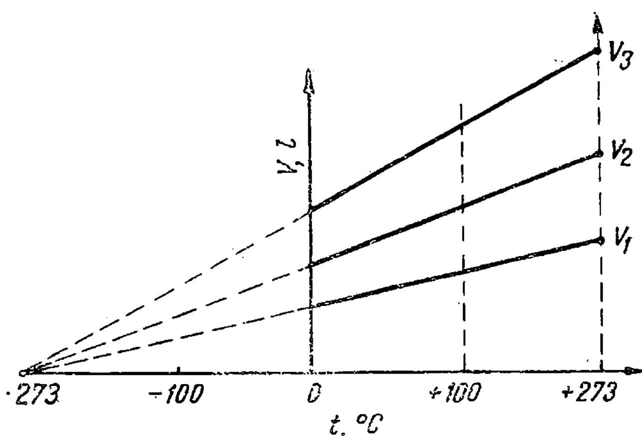


Fig. 10. Reprezentarea grafică a variaţiei volumului unui gaz în funcţie de temperatură (la presiune constantă).

În mod analog, *legea lui Gay-Lussac* arată că: *la volum constant, presiunea unui gaz creşte (sau scade) pentru fiecare creştere (sau scădere) de 1°C, cu 1/273 din presiunea pe care o are gazul la 0°C.*

Aşa, de exemplu, un gaz cu volumul de 273 ml la 0°C are volumul 274 ml la 1°C (şi aceeaşi presiune), de 275 ml la 2°C, de 373 ml la 100°C etc.

Dacă se notează cu p_0 presiunea gazului la 0°C, iar cu p_1 presiunea gazului la temperatura t_1, această lege se poate scrie:

$$p_1 = p_0 + \frac{p_0}{273}\, t_1 = p_0\left(\frac{273 + t_1}{273}\right).$$

Raţionînd în modul arătat mai sus, se ajunge la relaţia:

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad \text{sau} \quad \frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2}.$$

Deci, la *volum constant, presiunea unei mase determinate de gaz variază direct proporţional cu temperatura absolută*:

$$\frac{p}{T} = k''; \qquad k'' = \text{const.}$$

Reprezentarea grafică a relaţiei dintre presiunea gazului şi temperatură la volum constant este o dreaptă care intersectează ordonata într-un punct ce corespunde valorii p_0. O asemenea dreaptă se numeşte *izocoră* (în lb. greacă: *core* = spaţiu).

Pentru mase diferite de gaze p_0 are valori diferite, iar izocorele sînt drepte eare se întîlnesc într-un punct pe abscisă, corespunzînd la $t = -273°C$ (fig. 11).

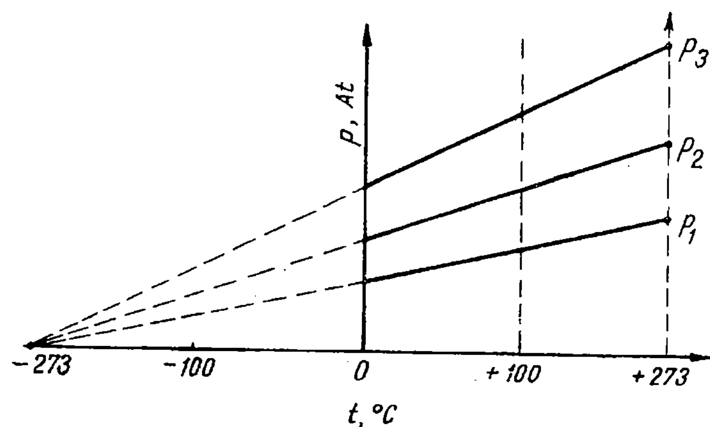


Fig. 11. Reprezentarea grafică a variaţiei presiunii unui gaz în funcţie de temperatură (la volum constant).

Exemplul 1. La temperatura de 17°C, o cantitate de gaz ocupă volumul de 500 ml. Ce volum va ocupa aceeaşi cantitate de gaz la 100°C, dacă presiunea rămîne neschimbată?

R e z o l v a r e. Se aplică legea lui Gay-Lussac:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2};$$

După datele problemei:

$$V_1 = 500 \text{ ml}; \ T_1 = 273 + 17 = 290°K$$

$$V_2 = x \text{ ml}; \ T_2 = 273 + 100 = 373°K$$

se poate scrie:

$$\frac{500}{x} = \frac{290}{373}, \text{ de unde } x = 640.$$

Prin urmare, volumul V_2 este de 640 ml.

Exemplul 2. La 12°C presiunea gazului într-un vas închis este 750 mm Hg (750 torr). Care va fi presiunea gazului, dacă vasul se încălzeşte pînă la 30°C?

R e z o l v a r e. Se aplică legea lui Gay-Lussac:

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{T_1}{T_2}.$$

După datele problemei:

$$p_1 = 750 \text{ mm Hg}; \quad T_1 = 273 + 12 = 285°K$$

$$p_2 = x \text{ mm Hg}; \quad T_2 = 273 + 30 = 303°K$$

se poate scrie:

$$\frac{750}{x} = \frac{285}{303}, \text{ de unde } x = 797.$$

Prin urmare, presiunea p_2 este 797 mm Hg.

Legea lui Avogadro. Cînd se combină un volum de hidrogen cu un volum de clor rezultă două volume de acid clorhidric; tot aşa, cînd se combină două volume de hidrogen cu un volum de oxigen se obţin două volume de apă (vapori); prin combinarea a trei volume de hidrogen cu un volum de azot se obţin două volume de amoniac gazos. Se constată că volumele gazelor care se combină se găsesc între ele în raporturi de numere întregi şi mici 1 : 1; 2 : 1; 3 : 1.

Tot aşa şi între volumul compuşilor rezultaţi şi volumul fiecăreia dintre componente există de asemenea un raport simplu 2 : 1; 2 : 2; 2 : 3, respectiv 2 : 1; 2 : 1; 2 : 1.

Studiind raporturile de combinare a volumelor în timpul reacţiilor chimice, între gaze, Gay-Lussac a stabilit (1808) că: *volumele a două gaze care se combină se află între ele, cum şi faţă de volumul combinaţiei rezultate din reacţie, într-un raport de numere întregi şi mici (legea volumelor constante).*

Comportarea gazelor la variaţii de presiune şi temperatură cum şi raportul de volume simple rezultate din reacţiile lor chimice a condus pe

A. *Avogadro* să enunțe (în 1811) ipoteza devenită ulterior lege : *volume egale de gaze diferite, în aceleași condiții de temperatură și presiune, conțin același număr de molecule.* Această lege arată că, dacă, de exemplu, la o anumită temperatură și presiune, un volum de hidrogen conține *A* molecule de hidrogen, un același volum de clor, la aceeași temperatură și presiune, conține tot *A* molecule de clor.

Cînd se combină un volum de hidrogen cu un volum egal de clor, înseamnă că toate moleculele din volumul de hidrogen se combină cu

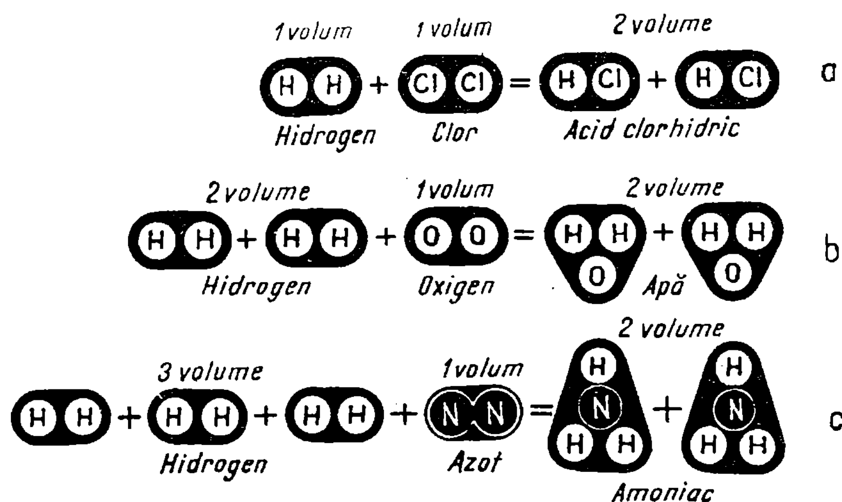


Fig. 12. Explicarea legii volumelor constante.

toate moleculele din volumul de clor și rezultă 2 A molecule de acid clorhidric (fig. 12, *a*).

După legea lui Avogadro, la numere egale de molecule, volumele substanțelor gazoase corespunzătoare trebuie să fie egale, și deoarece la *A* molecule corespunde un volum, la 2*A* molecule trebuie să corespundă două volume. Așa se explică de ce acidul clorhidric ocupă două volume.

Cînd se combină două volume de hidrogen cu un volum de oxigen, reacția decurge între 2*A* molecule de hidrogen și *A* molecule de oxigen. Gazele avînd moleculele formate din doi atomi, în reacție 4*A* atomi de hidrogen se combină cu 2*A* atomi de oxigen. Deoarece o moleculă de apă conține doi atomi de hidrogen și un atom de oxigen, din reacție rezultă 2*A* de molecule de apă (fig. 12, *b*).

În mod similar, cînd se combină trei volume de hidrogen cu un volum de azot, se combină 3*A* molecule de hidrogen cu *A* molecule de azot. Aceasta înseamnă că reacția are loc între 6*A* atomi de hidrogen și 2*A* atomi de azot. Deoarece o moleculă de amoniac este formată din trei atomi de hidrogen și un atom de azot, din reacție rezultă 2*A* molecule de amoniac, cărora le corespund două volume (fig. 12, *c*).

Prin urmare, cu ajutorul legii lui Avogadro, ținînd seamă de raportul de combinare, legea volumelor constante este verificată în întregime.

Determinarea numărului de atomi dintr-o moleculă de gaz. Din legea lui Avogadro rezultă o consecință foarte importantă, și anume că moleculele celor mai cunoscute gaze elementare, ca de exemplu hidrogenul, oxigenul, clorul, sînt biatomice. Raționamentul este următorul : dacă un volum de hidrogen reacționează cu un volum de clor pentru a forma două volume de acid clorhidric, înseamnă că fiecare moleculă a compusului trebuie să conțină cel puțin un atom de hidrogen și un atom de clor. Fiindcă două volume de acid clorhidric sînt obținute din un volum de hidrogen și un volum de clor concluzia este că fiecare moleculă de hidrogen sau de clor conține doi atomi.

Volum molar. Cu ajutorul legii lui Avogadro se poate determina volumul unei molecule-gram de gaz. Dacă volume egale de gaze diferite, luate în aceleași condiții de temperatură și presiune, conțin același număr de molecule, înseamnă că diferite gaze care conțin același număr de molecule, ocupă volume egale.

Ținînd seama că o moleculă-gram a unei substanțe (un mol) reprezintă cantitatea dintr-o substanță a cărei masă, exprimată în grame, este numeric egală cu masa ei moleculară, înseamnă că în molecula-gram a diferitelor substanțe există același număr de molecule. Astfel, un mol de orice gaz conține $6{,}025 \cdot 10^{23}$ molecule. Acest număr se numește *numărul lui Avogadro* și se notează cu N[1]). (El reprezintă totodată și numărul de atomi cuprinși într-un atom-gram).

Deoarece, după Avogadro, același număr de molecule într-un gram de gaz în condiții egale ocupă același volum, înseamnă că o moleculă-gram de gaz, care conține $6{,}025 \cdot 10^{23}$ molecule, ocupă același volum, independent de natura gazului.

Volumul ocupat de o moleculă-gram din orice gaz (la 0°C și 760 mm Hg) este de 22,414 l. El se numește *volum molar* sau *volum molecular*.

Tabela 1

Volumul molar al cîtorva gaze

Gazul	Molecula-gram g	Densitatea g/l	$\frac{\text{Mol}}{\text{Densitate}}$ = Volum molar
Hidrogen	2,016	0,0899	$\frac{2{,}016}{0{,}0899} = 22{,}4$ l
Oxigen	32,000	1,429	$\frac{32{,}000}{1{,}429} = 22{,}4$ l
Azot	28,013	1,2506	$\frac{28{,}013}{1{,}2506} = 22{,}4$ l
Clor	70,906	3,214	$\frac{70{,}906}{3{,}214} = 22{,}4$ l

Volumul molar a fost calculat din raportul dintre molecula-gram și densitatea gazelor. Cîteva exemple sînt date în tabela 1.

Cunoscînd volumul molar al gazelor se pot rezolva problemele care se referă la relația între volumul și masa gazelor.

---

[1]) Numărul lui Avogadro a fost deseori denumit și *numărul lui Loschmidt.* Astăzi se înțelege însă prin constanta lui Loschmidt, L_0, numărul de molecule într-un centimetru cub, adică N/V_0. La gaze perfecte în stare normală $L_0 = 2{,}6872 \cdot 10^{19}$ cm $^{-3}$.

Exemplul 1. Să se determine masa a 20 l clor în condiții normale (Masa moleculară a clorului este 70,906).

Rezolvare. Știind că 1 mol de clor (70,906 g) ocupă un volum de 22,414 l, se poate scrie proporția :

$$\frac{22{,}414}{20} = \frac{70{,}906}{x},$$

de unde masa celor 20 l clor (adică x) este egală cu 63,4 g.

Exemplul 2. Ce volum ocupă, în condiții normale, 10 kg metan? (Masa moleculară a metanului este 16,043).

Rezolvare. Știind că 1 mol de metan (16,043 g) ocupă volumul de 22,414 l, se poate scrie proporția :

$$\frac{22{,}414}{x} = \frac{16{,}043}{10\,000}$$

(10 kg metan = 10 000 g).

Deci volumul ocupat de 10 kg metan (adică x) este 14 000 l.

Ecuația de stare a gazelor perfecte. Legea lui Boyle-Mariotte: $pV = k$, și legea lui Gay-Lussac: $V/T = k'$, pot fi reunite într-o singură expresie. Pentru aceasta se consideră că gazul respectiv are inițial presiunea $p_0 = 1$ At, $T_0 = 273°K$ și volumul V_0. (Aceste condiții se numesc normale.[1])

Dacă, menținînd presiunea constantă, gazul se încălzește la temperatura T, volumul va crește de la V_0 la V_t :

$$V_t = \frac{V_0}{T_0} T. \qquad (1)$$

Dacă menținînd acum temperatura constantă, se mărește presiunea gazului de la p_0 la p, volumul va crește de la V_t la V :

$$p_0 V_t = pV \qquad (2)$$

Introducînd valoarea lui V_t din relația (1), rezultă :

$$\frac{p_0 V_0}{T_0} = \frac{pV}{T} \qquad (3)$$

Deoarece în partea stîngă a relației sînt numai mărimi constante, înseamnă că și partea dreaptă trebuie să fie constantă, adică :

$$\frac{pV}{T} = k. \qquad (4)$$

Dacă se aplică relația (4) la un mol al unui gaz, care, conform legii lui Avogadro, are un volum constant V, rezultă că :

$$\frac{pV}{T} = R^{2)} \qquad (5)$$

[1]) Prin condiții normale se înțelege temperatura de 0°C și presiunea de 760 mm Hg.

[2]) S-a ales pentru constantă notația *R* după numele lui *A. V. Regnault,* fizico-chimist francez.

Constanta R este independentă de natura gazului; ea se numeşte *constanta gazelor perfecte* (sau, mai simplu, *constanta gazelor*). Expresia:

$$pV = RT$$

se numeşte *ecuaţia de stare a gazelor perfecte.*

Dacă n molecule-gram de gaz ocupă volumul V, atunci 1 mol va ocupa volumul V/n. Ecuaţia de stare a gazelor perfecte devine atunci:

$$p\frac{V}{n} = RT,$$

sau

$$pV = nRT. \tag{6}$$

Numărul n de molecule-gram este însă egal cu raportul dintre masa m a gazului, exprimată în grame, şi valoarea masei lui moleculare, M, adică:

$$n = \frac{m}{M}.$$

Înlocuind aceasă relaţie în formula de mai sus, se obţine expresia:

$$pV = \frac{m}{M} RT. \tag{7}$$

Valoarea constantei gazelor. După definiţia generală:

$$R = \frac{pV}{nT},$$

constanta gazelor are dimensiunile: presiune · volum / temperatură · nr. de moli.

Dimensiunile *presiunii* fiind: forţă ·(suprafaţă)$^{-1}$, adică forţă · (lungime)$^{-2}$, *volumul* avînd dimensiunile (lungime)^3 şi *temperatura* fiind exprimată în grade, rezultă:

$$R = \frac{\text{forţă}\cdot(\text{lungime})^{-2}\cdot(\text{lungime})^3}{\text{grade}\cdot\text{nr. de moli}} = \frac{\text{forţă}\cdot\text{lungime}}{\text{grade}\cdot\text{nr. de moli}}$$

Deoarece produsul forţă · lungime reprezintă energie, rezultă că:

$$R = \frac{\text{energie}}{\text{grade}\cdot\text{nr. de moli}},$$

adică dimensiunile constantei gazelor sînt: *energie·grd^{-1}·mol^{-1}*.

Cum energia poate fi exprimată în diferite moduri, R poate avea diferite valori numerice.

Pentru energia exprimată în litri · atmosfere. Cînd volumul este exprimat în litri şi presiunea în atmosfere, energia este l · At. Pentru 1 mol de gaz ($n = 1$), care la presiunea de 1 At şi temperatura de 273,16°K ocupă volumul de 22,414 l, constanta R are valoarea:

$$R = \frac{pV}{T} = \frac{1\cdot 22{,}414}{273{,}16}$$

$$R = 0{,}082\ \text{l}\cdot\text{At}\cdot\text{grd}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

Pentru energia exprimată în ergi. Cînd presiunea este dată în dyn pe cm^2 (1 At = 1,0132 · · 10^6 dyn · cm^{-2}), constanta R are valoarea :

$$R = 8{,}3170 \cdot 10^7 \text{ erg} \cdot \text{grd}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Pentru energia exprimată în calorii. Ținînd seamă că 1 cal este echivalent cu 4,187 · 10^7 erg, rezultă :

$$R = 1{,}987 \text{ cal} \cdot \text{grd}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Determinarea masei moleculare a gazelor. Masa moleculară a unui gaz poate fi determinată prin mai multe metode.

a) *Calcularea masei moleculare a unui gaz cu ajutorul densității.* După legea lui Avogadro, volume egale de diferite gaze, considerate la aceeași presiune și temperatură, conțin un număr egal de molecule. Prin urmare, raportul dintre masele unor volume egale de gaze este egal cu raportul dintre masele moleculare respective. De exemplu, dacă se notează masa volumului unui gaz A cu G_A și masa aceluiași volum a unui gaz B cu G_B, masele moleculare ale acestor gaze fiind M_A și M_B se poate scrie :

$$\frac{G_A}{G_B} = \frac{M_A}{M_B}.$$

Dar raportul dintre masa unui gaz și masa aceluiași volum de alt gaz, considerat la aceeași temperatură și presiune, reprezintă densitatea primului gaz față de al doilea. Prin urmare :

$$\frac{G_A}{G_B} = d,$$

în care d reprezintă densitatea gazului A față de gazul B. Deci :

$$\frac{M_A}{M_B} = d,$$

de unde :

$$M_A = dM_B.$$

Aceasta înseamnă că *masa moleculară a unei substanțe gazoase este egală cu densitatea ei luată în raport cu altă substanță gazoasă, înmulțită cu masa moleculară a acesteia din urmă.*

Densitatea unei substanțe gazoase se determină, de obicei, în raport cu aerul, dar mai ales în raport cu hidrogenul. Masa moleculară a hidrogenului este 2,016. Aerul fiind de 14,38 ori mai greu decît hidrogenul, masa lui moleculară medie [1]) poate fi considerată : 2,016 · 14,38 = 28,99.

În acest caz, formulele pentru determinarea maselor moleculare sînt :

$$M = 2{,}016\ d_H$$

$$M = 28{,}99\ d_{aer}$$

[1]) În cazul aerului nu este vorba de o masă moleculară propriu-zisă, deoarece aerul este un amestec.

Exemplu. Cîți atomi alcătuiesc molecula vaporilor de fosfor, dacă densitatea vaporilor săi față de aer este 4,27? (Masa moleculară a fosforului este 30,98).

R e z o l v a r e. Întîi se determină masa moleculară a fosforului cu formula :

$$M = 28{,}99 \cdot d_{aer}$$

$$M = 28{,}99 \cdot 4{,}27 = 123{,}92.$$

Numărul de atomi rezultă din raportul între masa moleculară și masa atomică :

$$\text{Nr. atomi} = \frac{M}{A} = \frac{123{,}92}{30{,}98} = 4.$$

Deci molecula vaporilor de fosfor este alcătuită din patru atomi.

b) *Calcularea masei moleculare a unui gaz din volumul molar.* Ținînd seamă că în condiții normale o moleculă-gram de gaz ocupă un volum de 22,414 l, înseamnă că înmulțind masa unui litru de gaz cu 22,414 se obține masa unui mol din acel gaz.

Exemplul 1. Știind că 1 l oxigen cîntărește, în condiții normale, 1,429 g, să se determine masa moleculară a oxigenului.

R e z o l v a r e.

$$M = 1{,}429 \cdot 22{,}414 = 32.$$

Deci masa moleculară a oxigenului este 32.

Exemplul 2. Știind că, în condiții normale, 250 ml gaz cîntăresc 0,3125 g, să se determine masa moleculară a gazului.

R e z o l v a r e.

$$\frac{0{,}250}{22{,}414} = \frac{0{,}3125}{M}, \text{ de unde } M = 28.$$

Deci masa moleculară a gazului este 28.

c) *Calcularea masei moleculare a unui gaz din ecuația de stare a gazelor.* Din ecuația de stare a gazelor ideale :

$$pV = \frac{m}{M} RT$$

se poate stabili valoarea masei moleculare :

$$M = \frac{mRT}{pV}.$$

Exemplul 1. Să se determine masa moleculară a unui gaz, știind că la temperatura de 20°C și presiunea de 2 At, 0,3 l gaz cîntăresc 0,8 g.

R e z o l v a r e. Se determină M din ecuația de stare a gazelor :

$$M = \frac{mRT}{pV},$$

în care se înlocuiesc valorile date în problemă :

$m = 0{,}8$ g; $R = 0{,}082$ l · At/grd^{-1}· mol^{-1}; $T = 273 + 20 = 293$°K; $p = 2$ At; $V = 0{,}3$ l.

Rezultă :

$$M = \frac{0,8 \cdot 0,082 \cdot 293}{2 \cdot 0,3} = 32.$$

Deci masa moleculară a gazului este 32.

Exemplul 2. Să se determine masa moleculară a unui gaz, știind că la temperatura de 39°C și presiunea de 741 mm Hg, 640 ml din acest gaz cîntăresc 1,73 g.

Rezolvare. Se determină masa moleculară M din ecuația de stare a gazelor :

$$M = \frac{mRT}{pV},$$

în care se înlocuiesc valorile date în problemă :

$$m = 1,73 \text{ g}; \; T = 273 + 39 = 312°\text{K}; \; p = 741 \text{ mm Hg}; \; V = 640 \text{ ml}.$$

Ținînd seamă că $p_0 = 760$ mm Hg, $V_0 = 22\,414$ ml și $T_0 = 273$°C, valoarea lui R este :

$$R = \frac{760 \cdot 22\,414}{273} = 62\,400 \text{ ml} \cdot \text{mm Hg} \cdot \text{grd}^{-1}$$

Rezultă :

$$M = \frac{1,73 \cdot 62\,400 \cdot 312}{741 \cdot 640} = 71.$$

Deci gazul are masa moleculară 71.

Amestecuri de gaze perfecte. În mod obișnuit, în practică se lucrează nu numai cu un singur gaz, ci cu amestecuri de diferite gaze. (De exemplu, aerul este un amestec de azot, oxigen, bioxid de carbon și gaze rare). Pentru astfel de amestecuri de gaze, *J. Dalton* (1801) a enunțat legea : *dacă se amestecă mai multe gaze la aceeași temperatură și aceeași presiune, volumul total este egal cu suma volumelor parțiale* :

$$V = V_1 + V_2 + V_3 \ldots$$

Deoarece toate componentele amestecului se comportă ca gaze perfecte, se poate aplica fiecăruia din gaze ecuația de stare a gazelor perfecte. Prin însumare se obține :

$$p(V_1 + V_2 + V_3 \ldots) = (n_1 + n_2 + n_3 \ldots) RT = nRT$$

unde $n_1 + n_2 + n_3 + \ldots = n$, adică numărul total de moli din amestecul de gaz.

Presiunea pe care o exercită fiecare gaz în parte, dintr-un amestec de gaze, se numește *presiune parțială*. Ea este egală cu presiunea pe care ar exercita-o fiecare gaz dacă singur ar ocupa întregul volum V :

$$(p_1 + p_2 + p_3 \ldots) V = (n_1 + n_2 + n_3 \ldots) RT$$

adică :

$$PV = (n_1 + n_2 + n_3 \ldots) RT = nRT.$$

Presiunea totală a unui amestec de gaz este egală cu suma presiunilor parțiale.

Divizînd relația $p_1V = n_1RT$ (aplicată la un gaz cu presiunea p_1 și cu numărul de moli n_1), cu $PV = nRT$, rezultă :

$$p_1 = \frac{n_1}{n} P.$$

În mod similar, pentru un gaz cu presiunea p_2 rezultă :

$$p_2 = \frac{n_2}{n} P.$$

Fracțiile n_1/n, n_2/n etc., se numesc fracțiile molare ale gazului respectiv. *Fracția molară a unui constituent dintr-un amestec* (gazos, lichid, solid) *se definește ca raportul între numărul de moli al fiecărui component și numărul total de moli din amestec.* Deci, notînd cu x fracția molară, relația de mai sus se poate scrie :

$$p_1 = x_1P\;;\; p_2 = x_2P\;;\; \text{etc.}$$

În mod similar :

$$v_1 = x_1V\;;\; v_2 = x_2V\;;\; \text{etc.}$$

Prin urmare, cunoscînd fracția molară a unui component din un amestec de gaze perfecte, se poate calcula presiunea parțială (sau volumul parțial) a oricărui component din amestec :

$$x_1 = \frac{p_1}{P} = \frac{v_1}{V}.$$

Exemplu. Într-un recipient s-au colectat 60 ml azot peste apă, la 760 mm Hg și 20°C. (Deci, folosind ca lichid de închidere apa, azotul colectat conține o cantitate oarecare de vapori de apă.) Știind că presiunea vaporilor de apă la 20°C este de 17,5 mm Hg, să se calculeze volumul de azot existent în recipient.

Rezolvare. Se calculează volumul parțial al azotului din fracțiile molare :

$$\frac{v_1}{V} = \frac{p_1}{P}, \text{ adică } v_1 = \frac{p_1}{P} V$$

cu valorile date :

$$P = 760 \text{ mm Hg}\;;\; p_1 = (760-17{,}5) \text{ mm Hg}\;;\; V = 60 \text{ ml}\;;$$

Rezultă :

$$v_1 = \frac{(760-17{,}5)\cdot 60}{760} = 58{,}6 \text{ ml}$$

Deci volumul de azot este 58, 6 ml.

GAZE REALE

Legile gazelor perfecte au fost deduse din teoria cinetică pe baza a două presupuneri importante, şi anume : 1) volumul moleculelor este neglijabil în comparaţie cu volumul total de gaz ; 2) moleculele nu exercită atracţie între ele.

Orice gaz care manifestă abatere de la aplicarea ecuaţiei de stare a gazelor perfecte $pV = nRT$ este un gaz real.

Pentru a adapta ecuaţia legii gazelor perfecte la comportarea gazelor reale, trebuie să se ţină seamă de forţele de atracţie şi de respingere dintre molecule.

Pentru gazele reale, *I. D. van der Waals* (1873) a stabilit o relaţie care reprezintă o modificare a ecuaţiei de stare a gazelor perfecte. Modificarea se manifestă la presiune şi volum :

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT.$$

Termenul a/V^2 este o corecţie care ţine seamă de forţele de atracţie reciprocă dintre molecule. Această corecţie acţionează ca un fel de presiune care comprimă gazul. Ea se numeşte *presiune internă* sau *presiune de coeziune* şi mărimea ei este invers proporţională cu pătratul volumului. Termenul a este o constantă de proporţionalitate şi caracterizează proprietatea de atracţie reciprocă a moleculelor gazului. Termenul b este tot o constantă şi reprezintă corecţia care ţine seamă de volumul efectiv al moleculelor şi de respingerea reciprocă între molecule. El este cunoscut drept *covolum* şi reprezintă cel mai mic volum care poate fi realizat la comprimarea unui gaz (adică atunci cînd forţele de atracţie şi de repulsie sînt echivalente). Covolumul este aproximativ egal cu de patru ori volumul efectiv al moleculelor.

Ecuaţia lui van der Waals are valabilitate limitată; pentru calcule mai exacte ea trebuie lărgită prin introducerea de alţi factori.

La temperaturi obişnuite, influenţa termenului a/V^2 este dominantă la presiuni joase, în timp ce influenţa termenului b este dominantă la presiuni înalte.

La presiuni foarte scăzute, unde V are valoare mare, atît a/V^2, cît şi b sînt mici în comparaţie cu p, respectiv P ; în acest caz, ecuaţia van der Waals se reduce la ecuaţia gazelor perfecte $pV = RT$. Prin urmare, în aceste condiţii toate gazele reale se supun legilor gazelor perfecte.

În consecinţă, aceste legi pot fi considerate ca reprezentînd comportarea limitată a gazelor la presiuni infinit de mici.

Interpretarea, pe bază chimică, a acestui rezultat este că la presiuni joase, în unitatea de volum există atît de puţine molecule, încît forţa de atracţie între ele poate fi neglijată; de asemenea, volumul gazului este

atît de mare încît volumul moleculelor este comparativ neglijabil. Prin urmare, gazul real se comportă ca şi cînd ar fi alcătuit din molecule care nu se atrag reciproc, adică la fel ca un gaz perfect.

EXERCIŢII

1. Un recipient cu capacitatea de 30 l se umple cu un gaz la 10°C şi 100 At. Dacă se evacuează din recipient 500 l gaz (la 10°C şi 1 At), care va fi presiunea gazului rămas în recipient?
R : 83,3 At.
2. Dintr-un tub, în care se găsesc iniţial 12 kg azot la 150 At, se scoate o cantitate de gaz, astfel încît presiunea în tub scade la 30 At. Ce cantitate de azot a rămas în tub?
R : 2,4 kg azot.
3. Se încălzeşte (la presiunea normală) un volum de 200 ml gaz de la 20 la 30°C. Ce volum va ocupa gazul respectiv?
R : 207 ml.
4. Menţinînd volumul constant, cu cît creşte presiunea unui gaz la o încălzire de la 20 la 100°C?
R : 1,27 ori.
5. Masa atomică a cuprului este 63,54. Folosind numărul lui Avogadro, să se calculeze greutatea, în grame, a unui atom de cupru.
R : $1{,}05 \cdot 10^{-23}$ g.
6. Cîţi moli de gaz vor ocupa, în condiţii normale, 112 l?
R : 5 mol.
7. Să se determine numărul de molecule care se găseşte în 1 l oxigen, în condiţii normale.
R : $2{,}7 \cdot 10^{22}$ molecule.
8. Să se determine masele gazelor, care în condiţii normale ocupă volumele : 11,2 l oxigen, 2,24 l bioxid de sulf, 44,8 l clor.
R : 16 g O_2; 6,4 g SO_2; 142 g Cl_2.
9. Să se determine masa unui litru de metan, în condiţii normale, ştiind că masa lui moleculară este 16.
R : 0,71 g.
10. Cît cîntăreşte 1 m³ aer, în condiţii normale, ştiind că masa moleculară medie a aerului este 29?
R : 1,295 kg.
11. Ce volum ocupă, în condiţii normale, 1 kg acetilenă, a cărei masă moleculară este 26?
R : 861 l.
12. Ştiind că densitatea unui gaz faţă de aer este 1,65, să i se determine masa moleculară.
R : 47,85.
13. Să se determine masa moleculară a unui gaz, ştiind că, în condiţii normale, 364 ml gaz cîntăresc 0,445 g.
R : 28.
14. Să se determine masa moleculară a unui gaz, ştiind că 624 ml gaz, la 17°C şi 780 mm Hg, cîntăresc 1,56 g.
R : 58.
15. Să se calculeze cantitatea de oxigen din 1 m³ aer (care conţine 21 % volume oxigen) la 170°C şi 752 mm Hg.
R : 279 g.
16. Ştiind că aerul conţine 21% volume oxigen, să se determine presiunea parţială a oxigenului în condiţii normale.
R : 159,6 mm Hg.
17. Într-un recipient cu capacitatea de 5 l s-au introdus 3 l N_2 la 1 At, 4 l CO_2 la 2 At, şi 5 l H_2 la 3 At. Care este presiunea totală a amestecului de gaze?
R : 5,1 At.

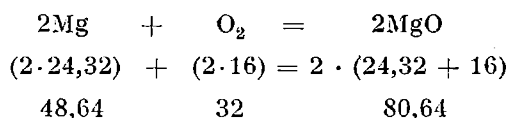
5

CALCULE STOECHIOMETRICE

Stoechiometria se ocupă cu stabilirea raporturilor cantitative dintre componentele unor combinații sau unor reacții chimice. Ea se bazează pe teoria atomică a materiei și deci pe legile fundamentale ale chimiei.

Astfel, cunoscînd ecuația chimică a unei reacții, cum și masele moleculare ale substanțelor care iau parte la reacție, se pot calcula proporțiile (de mase sau de volume) între reactanții și produsele de reacție (deoarece, conform legii proporțiilor definite, substanțele care reacționează între ele trebuie să se găsească în proporții constante).

Exemplu. În cazul formării oxidului de magneziu din magneziu (masa atomică 24,32) și oxigen (masa atomică 16) se poate scrie :



$$\begin{array}{ccccc} 2Mg & + & O_2 & = & 2MgO \\ (2\cdot 24,32) & + & (2\cdot 16) & = & 2\cdot(24,32+16) \\ 48,64 & & 32 & & 80,64 \end{array}$$

Dacă s-ar lua mai mult de 48,64 părți (de masă) magneziu pentru aceeași cantitate de oxigen, excesul nu ar intra în reacție. Tot așa, dacă s-ar lua mai puțin magneziu, o parte din oxigen ar rămîne nefolosită și s-ar obține, respectiv, mai puțin oxid de magneziu.

Pentru rezolvarea problemelor de stoechiometrie trebuie :

— să se scrie corect ecuația reacției ;

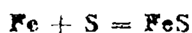
— să se stabilească raporturile de mase între substanțele care iau parte la reacție ;

— să se formuleze proporțiile necesare din care să se determine valorile căutate.

Exemplul 1. Ce cantitate de sulfură de fier se obține din 50 kg pilitură de fier?

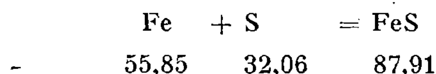
R e z o l v a r e. Se recomandă respectarea următoarelor reguli :

1. Se scrie ecuația reacției :



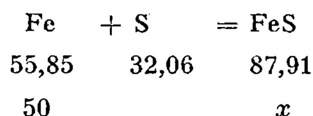
$$Fe + S = FeS$$

2. Sub fiecare formulă sau simbol se scrie masa pe care o reprezintă, adică datele stoechiometrice:



$$\begin{array}{ccc} Fe & +\ S & =\ FeS \\ 55{,}85 & 32{,}06 & 87{,}91 \end{array}$$

3. Sub formulele substanţelor se mai notează cantităţile de substanţe date în problemă, iar cu x, cantitatea de substanţă care trebuie determinată:



$$\begin{array}{ccc} Fe & +\ S & =\ FeS \\ 55{,}85 & 32{,}06 & 87{,}91 \\ 50 & & x \end{array}$$

4. Se scriu proporţiile respective:

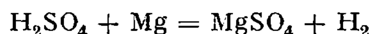
Raportul dintre cantitatea de fier (50 kg) şi cantitatea de sulfură de fier (x kg) trebuie să fie egal cu raportul dintre 55,85 părţi de masă Fe şi 87,91 părţi de masă FeS:

$$\frac{50}{x} = \frac{55{,}85}{87{,}91}, \text{ de unde } x = 78{,}7.$$

Deci, cu 50 kg pilitură de fier se prepară 78,7 kg sulfură de fier.

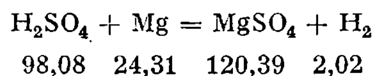
Exemplul 2. În urma reacţiei între acid sulfuric şi magneziu s-au format 36 g sulfat de magneziu. Cîte grame de magneziu şi de acid sulfuric au fost necesare pentru reacţie?

R e z o l v a r e 1. Se scrie ecuaţia reacţiei între acidul sulfuric şi magneziu:



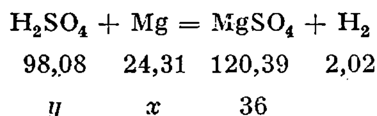
$$H_2SO_4 + Mg = MgSO_4 + H_2$$

2. Sub fiecare formulă se scrie masa moleculară a substanţei respective:



$$\begin{array}{cccc} H_2SO_4 & +\ Mg & =\ MgSO_4 & +\ H_2 \\ 98{,}08 & 24{,}31 & 120{,}39 & 2{,}02 \end{array}$$

3. Sub formulele substanţelor se notează cantităţile de substanţe date în problema respectivă, iar cu x şi y, cantităţile care trebuie determinate:



$$\begin{array}{cccc} H_2SO_4 & +\ Mg & =\ MgSO_4 & +\ H_2 \\ 98{,}08 & 24{,}31 & 120{,}39 & 2{,}02 \\ y & x & 36 & \end{array}$$

4. Se scriu proporţiile masice respective:

a) cantitatea de Mg, adică x grame, se găseşte în acelaşi raport faţă de 36 g $MgSO_4$ ca şi 24,31 : 120,39:

$$\frac{x}{36} = \frac{24{,}31}{120{,}39}, \text{ de unde } x = 7{,}2.$$

Prin urmare, s-au consumat 7,2 g magneziu.

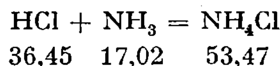
b) cantitatea de H_2SO_4, adică y grame, se găseşte în acelaşi raport faţă de 36 g $MgSO_4$, ca şi 98,08 : 120,39:

$$\frac{y}{36} = \frac{98{,}08}{120{,}39}, \text{ de unde } y = 29{,}4.$$

Prin urmare, s-au consumat 29,4 g acid sulfuric.

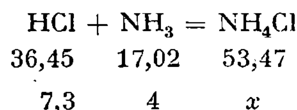
Exemplul 3. Cîte grame de clorură de amoniu rezultă cînd se amestecă 7,3 g acid clorhidric cu 4 g amoniac? Reacţia este totală sau rămîne un gaz în exces, şi, în acest caz, cît anume?

R e z o l v a r e. 1. Se scrie ecuaţia reacţiei şi se notează masele moleculare ale substanţelor respective:



$$\begin{array}{ccc} HCl + & NH_3 = & NH_4Cl \\ 36{,}45 & 17{,}02 & 53{,}47 \end{array}$$

2. Se notează apoi datele problemei:



$$\begin{array}{ccc} HCl + & NH_3 = & NH_4Cl \\ 36{,}45 & 17{,}02 & 53{,}47 \\ 7{,}3 & 4 & x \end{array}$$

3. Se cercetează dacă datele problemei sînt în acelaşi raport ca şi cantităţile stoechiometrice ale reacţiei, adică dacă 7,3 : 4 este identic cu 36,45 : 17,02.

Avînd în vedere că 7,3 : 4 este mai mic decît 36,45 : 17,02, înseamnă că nu se consumă tot amoniacul (4 g), ci o cantitate mai mică. Notînd cu a cantitatea necesară de amoniac:

$$\frac{36{,}45}{17{,}02} = \frac{7{,}3}{a}$$

rezultă:

$$a = \frac{17{,}02 \cdot 7{,}3}{36{,}45} = 3{,}4.$$

Prin urmare, ca să reacţioneze cu 7,3 g acid clorhidric, sînt necesare 3,4 g amoniac.

Cantitatea de clorură de amoniu rezultată este:

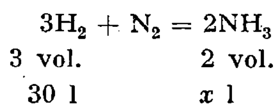
$$7{,}3 + 3{,}4 = 10{,}7 \text{ g } NH_4Cl,$$

iar excesul de amoniac:

$$4 - 3{,}4 = 0{,}6 \text{ g } NH_3$$

Exemplul 4. Cîţi litri de amoniac se formează cînd 30 l hidrogen se combină cu azot (ambele gaze se găsesc în aceleaşi condiţii de temperatură şi de presiune).

R e z o l v a r e. Problema se rezolvă ca şi problemele referitoare la mase:



$$\begin{array}{ccc} 3H_2 + & N_2 = & 2NH_3 \\ 3 \text{ vol.} & & 2 \text{ vol.} \\ 30 \text{ l} & & x \text{ l} \end{array}$$

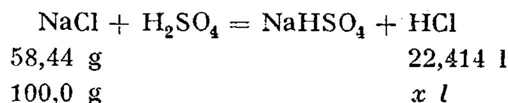
Se stabileşte proporţia:

$$\frac{3}{30} = \frac{2}{x}, \text{ de unde } x = 20.$$

Prin urmare, se formează 20 l amestec.

Exemplul 5. Cîţi litri de acid clorhidric (în condiţii normale) pot fi obţinuţi din 100 g NaCl, prin acţiunea acidului sulfuric?

R e z o l v a r e. Pe baza reacţiei:



$$\begin{array}{cccc} NaCl + & H_2SO_4 = & NaHSO_4 + & HCl \\ 58{,}44 \text{ g} & & & 22{,}414 \text{ l} \\ 100{,}0 \text{ g} & & & x\ l \end{array}$$

se stabileşte proporţia:

$$\frac{58{,}44}{100} = \frac{22{,}414}{x}, \text{ de unde } x = 38{,}3.$$

Deci se vor obţine 38,3 l acid clorhidric.

Exemplul 6. Cîţi litri de bioxid de carbon (în condiţii normale) se obţin prin descompunerea termică a 5 kg piatră de var, care are puritatea 80 %?

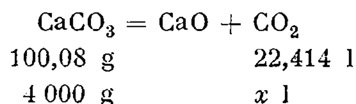
R e z o l v a r e. 1. Se calculează întîi cantitatea efectivă de $CaCO_3$ care se găseşte în cele 5 kg piatră de var:

100 kg piatră de var .... 80 kg $CaCO_3$

5 „ „ „ x

de unde $x = 4$ kg (4 000 g) $CaCO_3$.

2. Se rezolvă apoi problema pe calea cunoscută:



$$CaCO_3 = CaO + CO_2$$

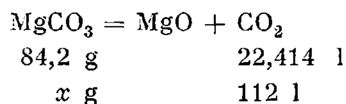
100,08 g 22,414 l

4 000 g x l

Din această proporţie rezultă: $x = 896$ l CO_2.

Exemplul 7. Ce cantitate de carbonat de magneziu tehnic cu puritatea de 90 % produce, prin descompunere termică, 112 l CO_2 (în condiţii normale)?

R e z o l v a r e. 1. Se calculează întîi cantitatea de $MgCO_3$ pur, necesar obţinerii 112 l CO_2:



$$MgCO_3 = MgO + CO_2$$

84,2 g 22,414 l

x g 112 l

de unde $x = 420$ g $MgCO_3$ pur.

2. Se calculează apoi cantitatea de $MgCO_3$, tehnic corespunzător celor 420 g $MgCO_3$ pur:

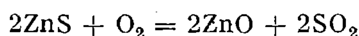
90 $MgCO_3$ pur .... 100 g $MgCO_3$ tehnic

420 g x g

de unde $x = 467$ g $MgCO_3$ tehnic.

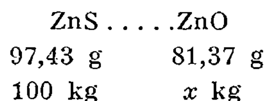
Exemplul 8. Ce cantitate de oxid de zinc rezultă prin prăjirea a 100 kg blendă (ZnS), dacă pierderile din cursul fabricaţiei sînt de 15 %, adică randamentul de fabricaţie este 85 %?

R e z o l v a r e. 1. Se calculează întîi cantitatea de ZnO care ar rezulta prin prăjirea a 100 kg ZnS, dacă nu ar avea loc pierderi:



$$2ZnS + O_2 = 2ZnO + 2SO_2$$

adică:



ZnS .....ZnO

97,43 g 81,37 g

100 kg x kg

de unde $x = 83,7$ kg.

2. Se calculează apoi cantitatea efectivă de ZnO, ţinînd seamă de randament.

Dacă în loc de 100 kg ZnO se obţin 85 kg ZnO, în loc de 83,7 kg ZnO se obţin x kg ZnO de unde $x = 71,1$ kg ZnO.

EXERCIŢII

1. Cîte grame de carbon şi cîţi litri de hidrogen (în condiţii normale) se obţin prin descompunerea termică a 1 m^3 metan?

R: 535 g C şi 2 000 l H_2.

2. Ce cantitate de sulf este conţinută în 1 t pirită pură? Dar în 1 t pirită cu puritatea de 75%?

R: 533 kg; 400 kg.

3. Ce cantitate de zinc este necesară în reacţia cu acidul clorhidric pentru a prepara 10 l hidrogen (în condiţii normale) dacă pierderile sînt 5 %?

R: 28,6 g Zn.

4. Ce cantitate de $CaCO_3$ este necesară pentru ca prin disociere termică să se obţină 100 l CO_2 la 27°C şi 5 At?

R: 2,03 kg $CaCO_3$.

6

STRUCTURA ATOMULUI

DOVEZI CĂ ATOMUL ESTE UN SISTEM COMPLEX

Vechea concepţie că atomul ar fi indivizibil şi indestructibil era valabilă pentru calcularea maselor atomice şi moleculare, a volumului molar, a numărului lui Avogadro, dar nu pentru explicarea unor fenomene ca: descărcări electrice prin gaze, transformări radioactive, spectre luminoase etc. Aceasta a fost posibilă abia la sfîrşitul secolului trecut, pe bază de dovezi experimentale.

Trecerea electricităţii prin gaze. În condiţii normale, aerul sau chiar alte gaze nu conduc curentul electric. Astfel, dacă se aplică o diferenţă de potenţial, de aproximativ 10 000 V, la doi electrozi metalici de la capetele unui tub de sticlă închis, în care se găseşte aer, nu se observă o trecere a curentului electric. Dacă se reduce însă presiunea aerului din interiorul tubului, începe trecerea curentului electric, uneori însoţită de efecte luminoase. Astfel, micşorînd presiunea din tubul de sticlă sub 1 mm Hg, apar benzi luminoase care devin din ce în ce mai slabe pe măsură ce presiunea scade. La un vid sub 0,01 mm Hg, benzile luminoase dispar; în schimb, sticla tubului capătă o fluorescenţă verzuie.

Fluorescenţa este datorită lovirii pereţilor de sticlă de către particule emise de catod. Aceste particule, care formează razele catodice, sînt încărcate negativ, fapt demonstrat de *J. Perrin* (1895) şi de *J. J. Thomson* (1897) pe cale experimentală.

Perrin a aşezat în lungul tubului de sticlă un ecran fluorescent, pentru a urmări traiectoria fasciculului de raze catodice ieşite printr-o fantă (fig.13).

Traiectoria fasciculului apare luminoasă pe ecran; ea este rectilinie între cei doi electrozi. Apropiind de tub un magnet, astfel încît liniile de forţă ale cîmpului magnetic să fie perpendiculare pe fasciculul de raze, el a observat că acestea deviază. După direcţia în care au fost deviate, s-a dovedit că razele catodice sînt formate din particule cu sarcină electrică negativă. *G. S. Stoney* (1891) a numit aceste particule *electroni*.

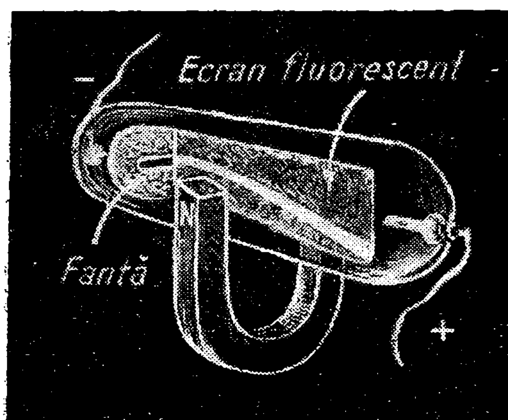


Fig. 13. Aparat pentru demonstrarea sarcinii negative a razelor catodice.

Raportul între sarcina și masa electronului. Folosind un dispozitiv în care razele catodice sînt supuse simultan unui cîmp magnetic și unui cîmp electric, *J. J. Thomson*, a reușit să determine viteza electronilor. Din devierile suferite atît în cîmp magnetic cît și în cîmp electric ale unui fascicul de electroni accelerați, el a dedus viteza razelor catodice și de aici raportul între sarcina electronică e și masa m a unui electron. Din valoarea constantă găsită pentru e/m, independent de natura gazului prezent în tubul de descărcare sau de materialul din care este confecționat catodul, el a tras concluzia că electronii au sarcină negativă și sînt constituenții fundamentali ai materiei. Electronii se notează cu e (sau e^-).

Sarcina electrică a electronului. Dintre cercetătorii care s-au ocupat cu stabilirea sarcinii electrice a electronilor trebuie menționat *R. A. Millikan* (1913). El a pulverizat ulei în spațiul unui recipient termostatat (fig. 14) se găseau două plăci ale unui condensator. Placa superioară era prevăzută cu o deschidere prin care trec picăturile de ulei în spațiul dintre plăcile

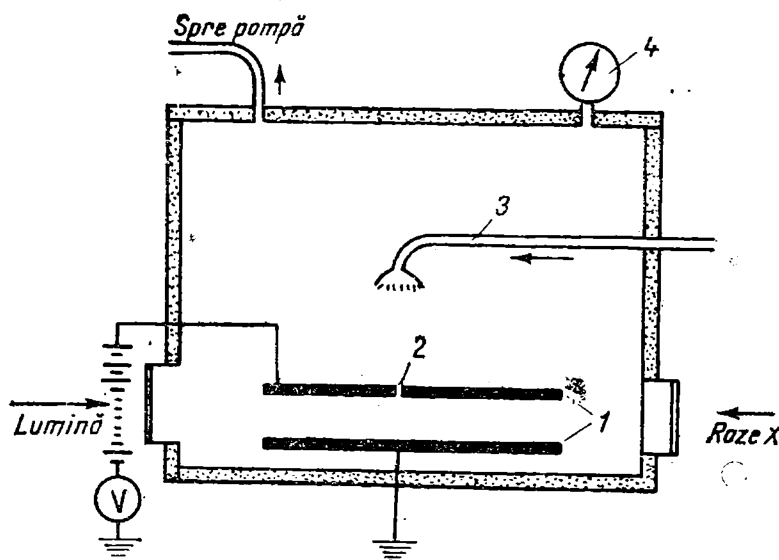


Fig. 14. Aparat pentru determinarea sarcinii electronului:
1 – plăcile condensatorului; *2* – orificiu; *3* – pulverizator; *4* – manometru.

condensatorului. Ceața de picături de ulei și aer a fost iradiată cu un fascicul de raze X; aerul s-a ionizat, iar ionii formați s-au unit cu picăturile de ulei, transmițîndu-le sarcina lor electrică. Millikan a urmărit apoi cu

un microscop căderea picăturilor și a măsurat viteza căderii lor sub acțiunea cîmpului gravitațional. După aceea, supunînd plăcile condensatorului unei diferențe de potențial între 5 000 și 10 000 V, a observat cum unele picături continuă să cadă ca și înainte, pe cînd altele își schimbă viteza — rămîn suspendate — sau sînt chiar atrase de placa superioară, încărcată pozitiv. Din viteza de cădere, v_1, a unei picături sub acțiunea gravitației și din viteza ei de ridicare v_2, sub acțiunea cîmpului electric de forță X, rezultă :

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{m_p g}{X e_n - m_p g},$$

unde m_p este masa unei picături de ulei și e_n — sarcina electrică purtată de picătură.

Repetînd încercările cu picături de dimensiuni diferite, Millikan a obținut pentru sarcina electrică valori care toate erau multipli de $4{,}8 \cdot 10^{-10}$ u. e. s.[1]). De aici el a dedus că această valoare reprezintă cea mai mică sarcină electrică pe care o poate avea o picătură de ulei. Cum însă o picătură de ulei nu se poate uni decît cu cel puțin un electron, înseamnă că sarcina minimă a unei picături reprezintă însăși sarcina unui electron.

Determinări ulterioare au confirmat că electronul este particula elementară de electricitate negativă, avînd sarcina de $4{,}8027 \cdot 10^{-10}$ u. e. s.

Masa electronului. După lucrări recente, masa electronului este $9{,}1082 \cdot 10^{-28}$ g, ceea ce corespunde cu 1/1837 din masa atomului de hidrogen. *Raza electronului* este de $2{,}8177 \cdot 10^{-13}$ cm.

Existența electronilor dovedește că există particule mai mici decît atomul ; deci atomul nu mai poate fi considerat cea mai mică particulă de materie.

Descoperirea razelor X. În anul 1895, *W. K. Roentgen* a observat că dacă în calea razelor catodice, produse într-un tub de sticlă cu vid înaintat, se introduce o placă metalică, de exemplu de platină, numită anticatod, aceasta emite și alte radiații. Aceste radiații au mare putere de pătrundere, pot impresiona plăci fotografice acoperite cu hîrtie neagră, produc fluorescența anumitor săruri (ca de exemplu silicatul de zinc) și pot ioniza gaze ; ele nu sînt influențate de cîmpurile electrice sau magnetice, deci nu au sarcină electrică. Aceste radiații au fost numite *raze X* sau *raze Roentgen*.

Ca și radiațiile luminoase, razele X sînt vibrații electromagnetice, dar cu lungimi de undă mult mai mici (0,05—20 Å). În clasificarea radiațiilor după frecvența lor, ele sînt situate între razele ultraviolete și radiațiile γ provenite la dezintegrările radioactive (fig. 15).

Descoperirea razelor pozitive (canal). În anul 1886, *E. Goldstein* a observat că dacă într-un tub de descărcări electrice se folosește drept catod un disc perforat, la presiuni nu prea joase se formează radiații colorate care se propagă prin orificiile catodului în direcție opusă anodului. Aceste

[1]) Unitatea electrostatică în sistemul CGS (u. e. s.) reprezintă sarcina care respinge cu forța de 1 dyn, o sarcină echivalentă aflată în vid la 1 cm distanță ; $3 \cdot 10^9$ unități electrostatice reprezintă un coulomb (1 C).

raze anodice, numite şi *raze canal*, sînt formate din ioni încărcaţi pozitiv ai metalului prezent în anod; ele sînt deviate de un cîmp magnetic în mod invers razelor catodice.

Studiul acestor raze are mare însemnătate pentru cunoaşterea structurii atomice. Întrucît particulele încărcate pozitiv se datoresc unor cedări de electroni din atomul iniţial, neutru, înseamnă că în acest atom există

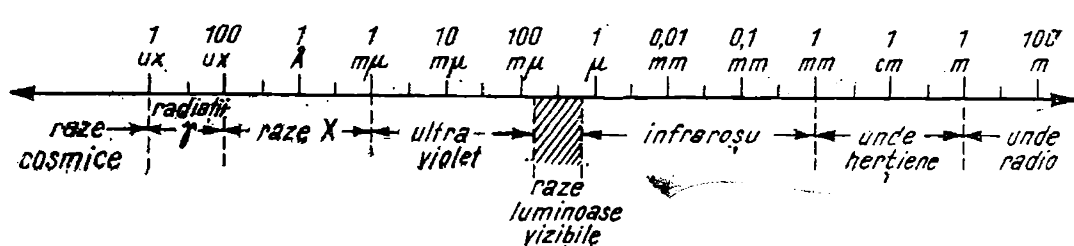


Fig. 15. Clasificarea radiaţiilor după lungime de undă.

particule cu sarcini pozitive şi electroni (adică particule cu sarcini negative).

Descoperirea radioactivităţii. În urma descoperirii razelor X s-a presupus că fluorescenţa unor minerale s-ar datora acestor raze. *H. Becquerel* a observat, însă, în 1896, că mineralele şi compuşii care conţin uraniu, chiar dacă nu sînt fluorescente, emană radiaţii invizibile care descarcă un electroscop, străbat diferite substanţe şi impresionează o placă fotografică acoperită, proprietăţi asemănătoare razelor X.

Astăzi se cunosc şi alte elemente care au proprietatea de a emana spontan radiaţii. *Proprietatea unor elemente de a emana spontan radiaţii a fost numită radioactivitate, iar elementele respective, radioactive.*

Radioactivitatea este un proces în care nucleele atomice se dezintegrează spontan.

Radiaţia emanată de un element radioactiv este independentă de forma sub care se găseşte elementul, şi anume dacă este ca substanţă simplă sau combinaţie. Dezintegrarea radioactivă se produce de la sine; ea nu poate fi accelerată, nici întîrziată prin obişnuitele metode fizice sau chimice. În timpul dezintegrării se eliberează energie; de exemplu, prin dezintegrare 1 g Ra eliberează circa 140 cal/h. (v. „Radioactivitatea naturală").

Fenomene ca: descărcări electrice prin gaze rarefiate, existenţa razelor X, existenţa razelor canal, radioactivitatea, dovedesc că atomul nu are o structură unitară, ci este format din particule mai mici.

STRUCTURA ATOMULUI

Ipoteza lui Thomson. Prima ipoteză asupra structurii atomului a fost emisă în 1904 de către *J. J. Thomson*. Bazîndu-se pe observaţia că proprietăţile electronilor sînt aceleaşi, indiferent de substanţa şi de condiţiile de obţinere, el a presupus că atomul trebuie să fie format dintr-o sferă uni-

formă de electricitate pozitivă, în care se găsesc încorporați un număr de electroni, așa încît, în întregime, atomul este neutru din punct de vedere electric.

Teoria lui Rutherford. Cîțiva ani mai tîrziu (1918), *E. Rutherford* a propus teoria nucleară ca explicare a structurii atomice. În emiterea teoriei sale, el s-a bazat pe observații experimentale. În acest scop a proiectat un fascicul de radiații α (provenite de la o substanță radioactivă) pe o foaie subțire de metal și a observat scintilațiile pe un ecran fluorescent. El a constatat că o mare parte din particulele α au străbătut foaia de metal, continuîndu-și traiectoria în linie dreaptă; altele au fost deviate mai mult sau mai puțin sau chiar întoarse din drumul lor (fig. 16).

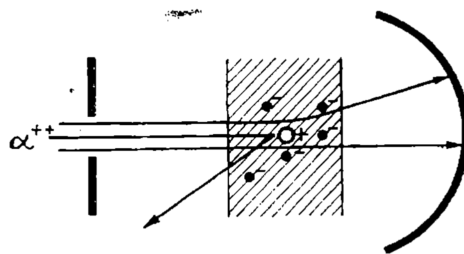


Fig. 16. Experiența lui Rutherford.

Interpretarea dată de Rutherford acestor observații a fost următoarea: continuarea traiectoriei în linie dreaptă a unora dintre particulele α dovedește că acestea nu au întîlnit alte particule cu sarcină electrică, adică au străbătut un spațiu liber. Devierea puternică și chiar întoarcerea din drum a altor particule dovedește că acestea au întîlnit particule uc sarcini electrice pozitive, care le-au respins, conform legii lui Coulomb. Însă, pentru ca particulele α, care sînt particule relativ grele, să fie deviate din drumul lor, trebuie ca particulele pe care le întîlnesc să aibă mai multe sarcini pozitive concentrate într-un singur loc.

Ca urmare, Rutherford a enunțat concluziile cercetărilor sale potrivit cărora atomul este format dintr-un nucleu central în care este concentrată electricitatea pozitivă a atomului, iar în jurul nucleului se găsesc electroni repartizați în spațiul corespunzător volumului atomic. Calcule efectuate au arătat că raza nucleului atomic este de 10^{-13} —10^{-12} cm, deci de același ordin de mărime ca un electron. Raza atomului este de ordinul 10^{-8}, deci de 100 000 ori mai mare decît raza nucleului. Volumul electronilor și al nucleului reprezintă aproximativ 10^{-12} din volumul efectiv al atomilor.

Electronii se rotesc cu o viteză extraordinar de mare în jurul nucleului, astfel încît forța centrifugă se opune puterii de atracție electrostatică a nucleului; în modul acesta electronii rămîn la o distanță anumită de nucleu. Prin urmare, în întregime, atomul poate fi comparat cu sistemul planetar, în care soarele este reprezentat prin nucleu, iar planetele prin electroni.

Modelul planetar a contribuit mult la înțelegerea structurii atomului chiar dacă la început nu se cunoșteau numărul și distribuția electronilor, cum și a sarcinilor pozitive în nucleu. Din măsurarea deviațiilor suferite de particulele α la trecerea lor prin foițe metalice s-a dedus că numărul de sarcini ale nucleului (Z) este aproximativ egal cu jumătate din masa atomului (numai la elemente cu masă atomică mică) și că numărul de electroni ce înconjoară nucleul trebuie să fie egal cu numărul de sarcini pozitive ale nucleului (pentru electroneutralitatea atomului). De aceea, cunoscînd

sarcina nucleară se poate determina numărul de electroni care înconjoară nucleul.

Modelul atomic al lui Rutherford nu putea explica însă anumite proprietăți ale elementelor, de exemplu în ce mod electronii sînt grupați în jurul nucleului atomic. De asemenea nu poate da explicații cu privire la proprietatea atomului de a emite, în anumite situații, spectre discontinue. Conform teoriilor electrodinamicii clasice, cînd o sarcină electrică (deci și un electron) efectuează o mișcare de rotație, ea pierde o parte din energie, pe care o cedează sub formă de radiații. Ar urma deci ca electronul, emițînd radiații luminoase, să piardă din energia sa și să se apropie tot mai mult de nucleu, rotindu-se în spirală, pînă ce se va ciocni de nucleu. Conform acestei concepții, s-ar distruge însă structura atomului, fapt care contrazice realitatea. Pe de altă parte, prin apropierea lui de nucleu, electronul ar trebui să se rotească cu o viteză tot mai mică și deci lungimea de undă a radiațiilor emise de el să se schimbe în mod continuu. Ca urmare ar trebui să se obțină un spectru continuu, ceea ce de asemenea nu este în concordanță cu realitatea.

Spectre. Dacă un fascicul de lumină solară este trecut printr-o prismă de sticlă, el este descompus în radiații componente monocromatice : roșu, portocaliu, galben, verde, albastru, indigo, violet, formînd un *spectru continuu*. Formarea spectrului se datorește faptului că lumina albă este compusă din radiații de culori diferite, fiecare de anumite lungimi de undă, λ (respectiv anumite frecvențe ν) ; străbătînd prisma de sticlă, ele sînt refractate în mod diferit, și anume mai puțin radiațiile roșii și mai puternic cele violete (fig. 17).

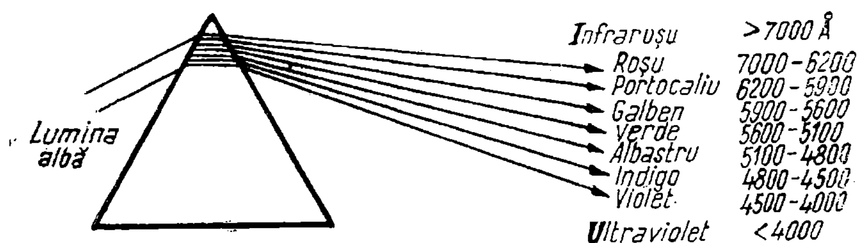


Fig. 17. Descompunerea luminii solare printr-o prismă de sticlă.

Aparatul cu care se studiază spectrele luminoase se numește *spectroscop*. El are o scară gradată în angströmi sau în microni, cu ajutorul căreia se pot identifica și măsura diferitele lungimi de undă ale radiațiilor din spectrele luminoase, care apar ca linii colorate diferit după lungimea lor de undă.

Pe lîngă radiațiile vizibile, adică cu lungimi de undă între 4 000 și 7 000 Å, spectrul luminii solare mai cuprinde radiații infraroșii, care au lungimi de undă mai mari de 7000 Å, și radiații ultraviolete, care au lungimi de undă mai mici de 4 000 Å.

Spectre de emisie. În afară de spectrul solar se cunosc și spectre produse de alte izvoare luminoase. Astfel cînd unele substanțe sînt încălzite pînă la incandescență, atomii lor emit radiații de lungimi de undă definite. Spectrul produs de radiația provenită de la orice sursă emițătoare, constituie un *spectru de emisie.*

Spectrele de emisie pot fi continue sau discontinue.

S p e c t r e l e c o n t i n u e sînt formate dintr-o succesiune continuă de radiații monocromatice de diferite lungimi de undă. Ele se produc de către orice corp (solid, lichid sau gaz sub presiune înaltă) în stare de incandescență (de exemplu filamentul unui bec).

S p e c t r e l e d i s c o n t i n u e sînt alcătuite din linii sau benzi strălucitoare de diferite culori, distanțate între ele, pe un fond întunecat.

Spectrele de linie sînt emise de gaze şi vapori în stare de incandescenţă (la presiune apropiată de presiunea normală). Ele sînt produse de atomii liberi în stare gazoasă (*spectre atomice*). Fiecare linie din spectru, observată în spectroscop, este caracteristică pentru o anumită lungime de undă. De exemplu, lumina emisă de vaporii de sodiu prezintă în spectru o linie galbenă cu $\lambda = 5\,892$ Å, care determină coloraţia galbenă caracteristică observată la evaporarea unei sări de sodiu în flacără. Tot aşa, vaporii de potasiu prezintă în spectru o linie roşie ($\lambda = 7\,699$ Å), iar vaporii de litiu prezintă o linie roşie-portocalie ($\lambda = 6708$ Å) (fig. 18).

Spectrele de bandă sînt alcătuite de fapt din grupe sau benzi de linii foarte apropiate între ele. Asemenea spectre sînt produse de molecule (*spectre moleculare*).

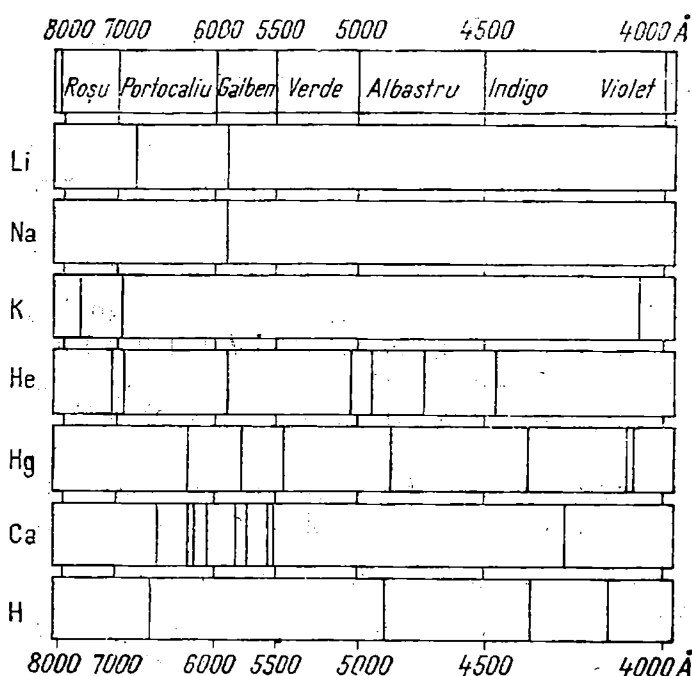


Fig. 18. Liniile spectrale ale unor elemente.

Spectre de absorbţie. Dacă se trece lumina cu spectru continuu prin vapori incandescenţi care conţin atomii unui element, se constată că în spectru apar linii întunecoase în direcţia lungimilor de undă corespunzătoare liniilor luminoase din spectrul de emisie, caracteristice elementului respectiv (de exemplu la sodiu, apare o linie întunecoasă la $\lambda = 5\,892$ Å). Prin urmare, atomii elementului aleg din spectrul continuu numai acele lungimi de undă pe care le pot absorbi.

Spectrul rezultat cînd radiaţii continue sînt trecute printr-un mediu absorbant constituie un *spectru de absorbţie*.

Pe baza unor studii spectrale, *G. Kirchhoff* a enunţat (în 1859) legea : *fiecare corp absoarbe acele radiaţii pe care el însuşi le emite în condiţiile respective de temperatură şi presiune.*

Ca şi atomii, şi moleculele pot absorbi selectiv radiaţii luminoase dînd naştere la spectre moleculare de absorbţie.

Spectrele moleculare, atît cele de emisie cît şi cele de absorbţie, sînt mai complexe decît spectrele atomice, datorită influenţei reciproce a atomilor componenţi din molecule.

Teoria lui Bohr. Combinînd ideea de bază a modelului atomic al lui Rutherford cu teoria cuantică postulată de ***M. Planck*** şi extinsă de *A. Einstein*, *N. Bohr* a elaborat în 1913 teoria lui asupra structurii atomului de hidrogen.

Teoria cuantică. În 1900, M. Planck a arătat că absorbţia şi emisia de energie radiantă nu sînt fenomene continue, cum se considera pînă atunci, ci se produc în salturi, în mod discontinuu. Astfel, cînd un atom absoarbe energie, el trece de la o stare de energie E_1 la o altă stare de energie, mai bogată, E_2, iar cînd emite energia pe care a absorbit-o, atomul trece de la starea de energie E_2 la starea de energie iniţială E_1. Diferenţa între aceste două stări de energie reprezintă energia emisă sau absorbită de atom :

$$E = E_2 - E_1.$$

După cum substanța este formată din particule de substanță, tot astfel și energia radiantă este formată din cîtimi de energie numite *cuante de energie*.

După Planck, cantitatea de energie de lumină, E, de lungime de undă λ, absorbită sau emisă de un corp, este proporțională cu frecvența ν (egală cu c/λ) :

$$E = h\nu.$$

În această ecuație, h este o constantă de acțiune, numită și *constanta lui Planck*. Deoarece unitatea de măsură a energiei este ergul, iar unitatea de frecvență este hertzul, unitatea de măsură pentru constanta h este erg·secundă, adică dimensiunile unei acțiuni. Valoarea ei este $6{,}6249 \cdot 10^{-27}$ erg·s.

Expresia $E = h\nu$ este ecuația fundamentală a teoriei cuantice. Un corp nu poate emite sau absorbi decît un număr întreg de cuante.

Exemplu. Ce cantitate de energie există într-o cuantă de lumină cu lungimea de undă de 6 000 Å?

Rezolvare. Se aplică relația $E = h\nu$, în care $h = 6{,}6249 \cdot 10^{-27}$ erg·s și ν se stabilește din raportul dintre viteza luminii și lungimea de undă :

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3 \cdot 10^{10}\ \text{cm} \cdot \text{s}^{-1}}{6\,000 \cdot 10^{-8}\ \text{cm}} = 5 \cdot 10^{14}\ \text{s}^{-1}$$

Deci :

$$E = h\nu = (6{,}6249 \cdot 10^{-27}\ \text{erg.}\cdot\text{s}) \cdot (5 \cdot 10^{14}\ \text{s}^{-1}) = 3{,}3125 \cdot 10^{-12}\ \text{erg.}$$

Efectul fotoelectric. Pînă la apariția teoriei cuantelor se considera că propagarea luminii este un proces pur ondulatoriu, similar propagării undelor pe suprafața unei ape. O dată cu dovada că lumina este alcătuită din cuante, s-a pus problema dacă teoria ondulatorie nu trebuie abandonată și să se revină la vechea teorie corpusculară a lui Newton. S-a reușit însă să se demonstreze că lumina se propagă în unde, dar este emisă și absorbită în cantități discontinue, în cuante. Astfel, dacă lumina ultravioletă cade pe o placă de zinc legată de un electroscop încărcat negativ (fig. 19), foile electroscopului, care sînt depărtate, se apropie. Aceasta înseamnă că electronii (sarcina negativă a foilor) au părăsit metalul. Emisia de electroni (*fotoelectroni*) sub influența luminii ultraviolete (sau a razelor X) se numește *efect fotoelectric* (iar modificările chimice produse, *fotoliză*).

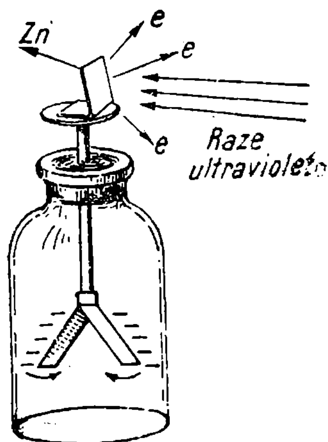


Fig. 19. Experiență pentru demonstrarea efectului fotoelectric.

Cercetările au arătat că energia acestor fotoelectroni depinde numai de frecvența luminii. Explicația dată de A. Einstein (1905) fenomenului este următoarea : lumina este compusă din corpuscule individuale, numite *fotoni*, fiecare avînd energia $E = h\nu$. Dacă un foton se ciocnește cu ato-

mul unui metal, atunci energia lui poate fi suficient de mare pentru a îndepărta un electron mai slab legat în atom. Prin urmare, efectul fotoelectric constă în cedarea de electroni din atomi pe seama energiei fotonilor incidenți.

Ecuația fotoelectrică a lui Einstein:

$$h\nu = E_i + \frac{1}{2} mv^2$$

arată că energia fotonului este egală cu energia necesară pentru îndepărtarea electronului (E_i) plus energia cinetică a fotoelectronului ($\frac{1}{2} mv^2$).

Prin urmare, atît Planck cît și Einstein au presupus că lumina de frecvență ν nu este emisă sau absorbită de materie în cantități arbitrare, ci numai în cuante de energie, $h\nu$.

Postulatele lui Bohr. Pe baza concluziilor teoriei cuantice, Bohr a enunțat principiile sale asupra structurii atomului de hidrogen cunoscute ca postulatele lui Bohr.

Existența stărilor staționare. În primul postulat, Bohr consideră că electronul se rotește în jurul nucleului numai pe anumite orbite circulare, închise; în acest timp el nu emite sau absoarbe energie radiantă. Pentru orice electron sînt posibile mai multe asemenea orbite stabile, fiecare determinînd *o stare staționară* (sau un *nivel de energie*) a electronului sau atomului.

După teoria lui Bohr, numărul acestor stări sau nivele de energie este determinat de condiția cuantică, că momentul unghiular al electronului este un multiplu întreg n de $h/2\pi$, unde h este constanta lui Planck.

Momentul unghiular al electronului care se rotește pe orbita circulară în jurul nucleului este produsul dintre momentul liniar al electronului și raza orbitei, adică mvr, unde m este masa electronului, v — viteza lui liniară, iar r — raza orbitei.

Deci, după condiția lui Bohr:

$$mvr = n\frac{h}{2\pi},$$

unde $n = 1, 2, 3, \ldots$

Numărul n introdus în teoria lui Bohr este numit *număr cuantic principal* al orbitei lui Bohr.

Pentru ca electronul să fie reținut pe orbită, trebuie ca forța de atracție coulombiană între nucleu și electron (e^2/r^2, în care e reprezintă sarcina electronului, respectiv a nucleului) să fie egală cu forța centrifugă mv^2/r (fig. 20):

$$\frac{e^2}{r^2} = \frac{mv^2}{r}$$

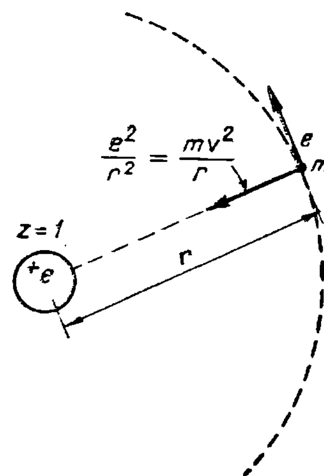


Fig. 20. Diagrama care ilustrează echilibrarea forței centrifuge cu forța de atracție electrostatică în atomul de hidrogen.

Din relațiile de mai sus se obține expresia pentru razele orbitelor stabile în atomul de hidrogen :

$$r = \frac{n^2h^2}{4\pi^2me^2}.$$

Ținînd seamă de valorile numerice ale constantelor fundamentale, valoarea lui r este :

$$r = n^2 \cdot 0{,}5292 \text{ Å},$$

ceea ce arată că cu cît n este mai mare, cu atît r, raza aparentă a orbitei electronului, este mai mare. Deci numărul cuantic n indică ordinea orbitelor începînd de la nucleu. Razele orbitelor succesive sînt în același raport ca pătratele unui șir de numere întregi, adică $r_1 : r_2 : r_3 \ldots = (1)^2 : (2)^2 : (3)^2 \ldots$ În cazul numărului cuantic $n = 1$, se obține pentru r valoarea 0,5292 Å, care este raza atomului de hidrogen, corespunzătoare stării staționare fundamentale.

Bohr a calculat de asemenea *energia stărilor staționare* ale atomului de hidrogen folosind constanta lui Planck.

Energia electronului din atomul de hidrogen este egală cu suma energiei cinetice $(mv^2/2)$ și energiei potențiale (e^2/r) :

$$E = \frac{1}{2}mv^2 - \frac{e^2}{r}.$$

Dacă se înlocuiesc v și r cu expresiile lor respective :

$$v = \frac{nh}{2\pi mr} \text{ și } r = \frac{n^2h^2}{4\pi^2me^2},$$

se obține relația pentru energia totală a atomului de hidrogen în starea staționară n :

$$E = \frac{-2\pi^2me^4}{n^2h^2}$$

Expresia formată din constantele fundamentale $2\pi^2me^4/h^2$ constituie *constanta lui Rydberg* (R_∞). Deci :

$$E = -\frac{R_\infty}{n^2}$$

Astfel teoria lui Bohr arată că energia atomului de hidrogen poate avea numai valorile permise de relația de mai sus, cînd n este egal cu 1, 2, 3, ..., și nu alte valori arbitrare.

Starea de minimă energie pentru atom, numită *stare fundamentală* sau *normală*, este cea mai stabilă. Celelalte stări, cu un exces de energie față de starea fundamentală, sînt numite *stări excitate* ale atomului.

Condiția frecvenței lui Bohr. Dacă un electron trece de pe o orbită n_2 pe o orbită n_1, el trece totodată de la starea de energie E_{n2} la starea de energie E_{n1}. Diferența de energie $E_{n2} - E_{n1}$ reprezintă energia pe care atomul a primit-o (cînd $n_2 > n_1$), sau a cedat-o (cînd $n_2 < n_1$). Această diferență de energie este egală cu o cuantă de energie radiantă :

$$h\nu = E_{n2} - E_{n1}$$

Expresia :

$$\nu = \frac{E_{n2} - E_{n1}}{h}$$

este cunoscută ca *condiția frecvenței lui Bohr*. Ea arată frecvența luminii emise cînd atomul trece de la o stare superioară de energie E_{n2} la o stare inferioară E_{n1}. Aceeași relație se aplică și la absorbția luminii de către atom ; în acest caz se arată frecvența luminii absorbite la trecerea atomului de la o stare inferioară de energie la o stare superioară.

Exemplu : Să se calculeze energia pe care atomul de hidrogen o are în starea excitată în urma absorbției unei cuante de lumină cu $\lambda = 1\,216$ Å.

Rezolvare 1. Se calculează frecvența corespunzătoare a luminii absorbite :

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3 \cdot 10^{10}\ \text{cm} \cdot \text{s}^{-1}}{1\,216 \cdot 10^{-8}\ \text{cm}} = 2{,}467 \cdot 10^{15}\text{s}^{-1}$$

2. Apoi se calculează energia respectivă din relația :

$$E = h\nu = (6{,}6249 \cdot 10^{-27}\ \text{erg} \cdot \text{s}) \cdot (2{,}467 \cdot 10^{15}\text{s}^{-1}) = 1{,}624 \cdot 10^{-11}\ \text{erg}.$$

Spectrul hidrogenului. Dacă atomii sînt expuși unor condiții în care este posibilă o absorbție de energie, adică o excitare, de exemplu la descărcări electrice sau temperaturi înalte, atunci electronii atomului vor primi energie și vor trece de pe orbite inferioare pe orbite superioare. Întoarcerea electronilor de pe nivele de energie superioare pe nivele inferioare va avea loc cu eliberarea energiei primite, fiecare tranziție corespunzînd unei linii de anumită frecvență în spectrul de emisie.

Deoarece în fiecare atom este posibil un număr de nivele de energie diferite, înseamnă că este posibil și un număr de tranziții ; ca urmare, in spectru vor fi observate o serie de linii.

Spectrele de absorbție rezultă în mod analog ; diferitele cantități de energie corespunzătoare frecvențelor liniilor de absorbție sînt cele necesare trecerii electronilor de la nivele inferioare la nivele superioare de energie, fiecare linie spectrală corespunzînd unei tranziții.

În cazul spectrului atomului de hidrogen, frecvența liniilor spectrale poate fi reprezentată prin ecuația generală :

$$\nu = \frac{1}{\lambda} = R_\infty \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

în care R_∞ este constanta lui Rydberg, iar n_2 şi n_1 reprezintă nivelele orbitelor, n_1 fiind constant şi n_2 variabil ($n_2 > n_1$). După valorile luate de n_1 şi n_2 rezultă cinci serii de linii spectrale ale atomului de hidrogen.

Astfel cînd întoarcerea electronului atomului de hidrogen se face pe orbita $n_2 = 2$, radiaţiile ce se emit se transpun în spectroscop prin liniile H_α, H_β, H_γ, H_δ(fig. 21), fiecare cu anumită lungime de undă, după cum tran-



Fig. 21. Spectrul hidrogenului (seria Balmer).

ziţia electronului a avut loc de pe orbitele cu $n_2 = 3, 4, 5, \ldots$; aceste linii constituie *seria Balmer.*

Pentru $n_2=3$, se obţine lungimea de undă pentru prima linie din spectrul vizibil al hidrogenului, H_α:

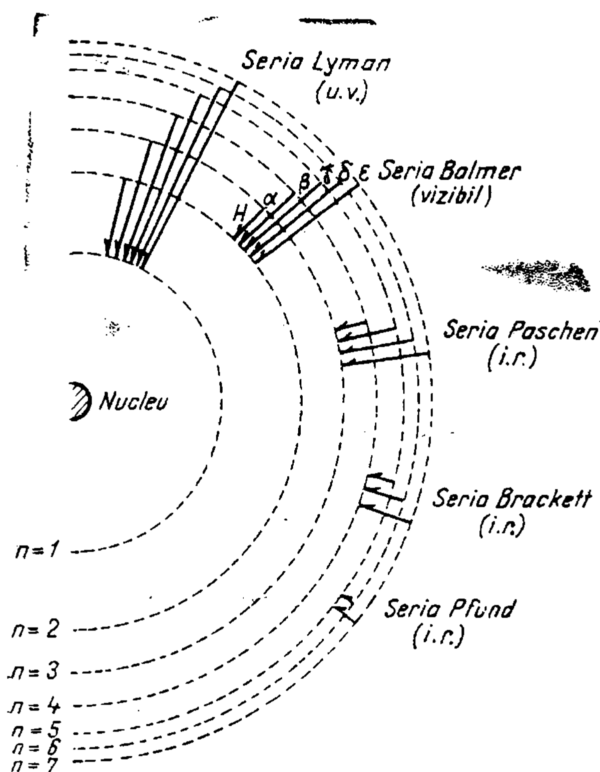


Fig. 22. Spectrul de linii al hidrogenului obţinut prin revenirea electronilor pe orbite.

$$\frac{1}{\lambda} = R_{\infty_H}\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2}\right),$$

de unde $\lambda = 656{,}4$ mμ.

Pentru $n_2 = 4$, se obţine valoarea pentru H_β:

$$\frac{1}{\lambda} = R_{\infty_H}\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{4^2}\right),$$

de unde $\lambda = 486{,}3$ mμ

Cu cît n_2 este mai mare, cu atît valorile lui λ devin mai mici. Cînd $n_2 = \infty$ rezultă cea mai mică valoare pentru λ, care reprezintă limita seriei spectrale *Balmer.*

Dacă întoarcerea electronului se face pe prima orbită $n_1 = 1$, radiaţiile emise au lungimi de undă foarte scurte şi liniile spectrale se găsesc în domeniul ultraviolet constituind *seria Lyman.*

Cînd întoarcerea electronilor se face pe orbite superioare, $n_1 =$

= 3, 4, 5, se obțin linii spectrale în domeniul infraroșu : *seriile Paschen*, *Brackett*, *Pfund* (fig. 22). Săgețile din figură reprezintă întoarcerea electronilor de pe nivelele de energie superioară pe nivelele de energie inferioară, adică formarea spectrelor de emisie.

Cînd $n = \infty$ se produce un spectru continuu, electronul nemaifiind legat de atom.

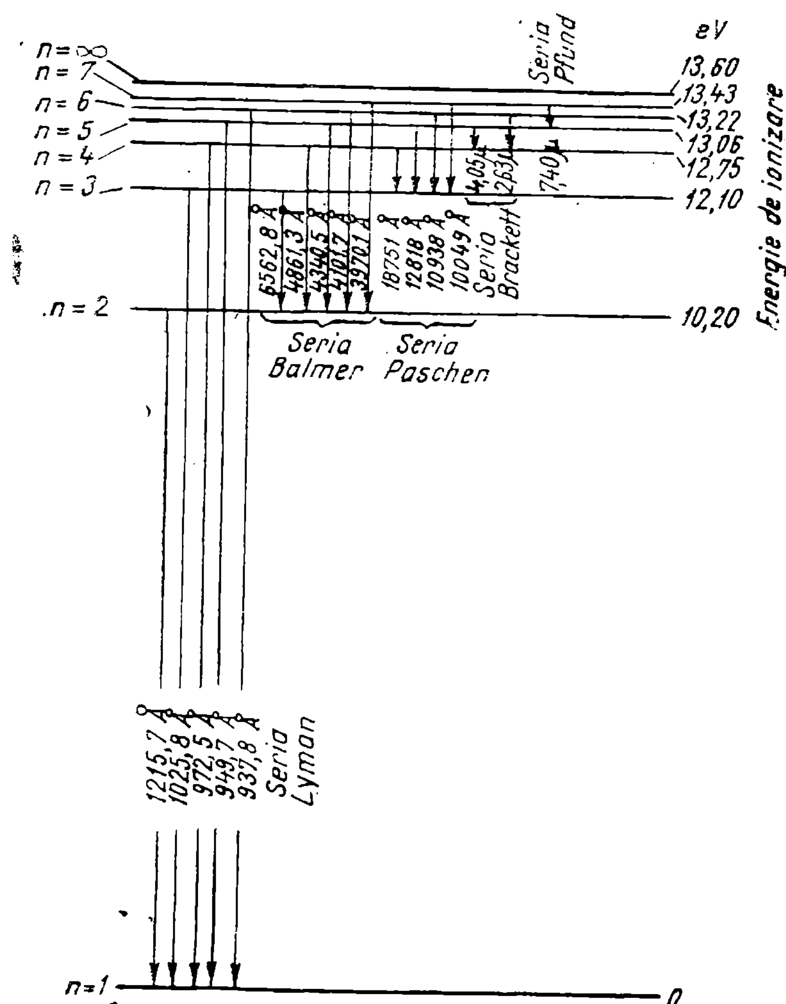


Fig. 23. Nivelele de energie ale atomului de hidrogen.

Atomul se menține în stare de energie superioară (stare excitată) numai un timp foarte scurt (de circa 10^{-8} s), după care electronul revine pe orbita inițială, cedînd energia primită, sub formă de radiații.

Diferitele stări de excitație ale atomului se reprezintă de obicei cu ajutorul unei scheme (fig. 23) în care pe ordonată sînt trecute valorile energiilor, în eV[1]), ce revin diferitelor orbite electronice. (Pentru simplificare se atribuie stării fundamentale, pentru $n = 1$, energia zero).

[1]) Un *electron-volt* (eV) este egal cu energia pe care o cîștigă un electron care străbate o diferență de potențial de 1 volt.

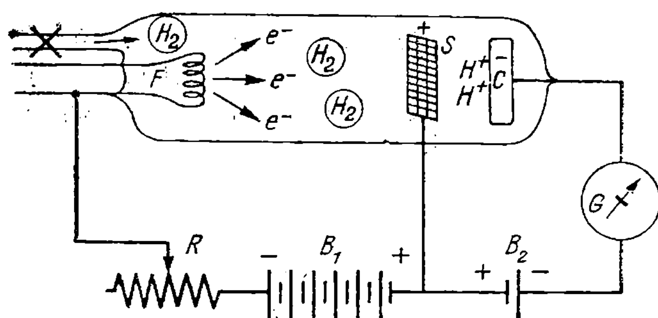


Fig. 24. Experiența lui Franck și Hertz:
B_1, B_2 – baterii; R – rezistență; G – galvanometru; C – catod 2; S – grilă; F – filament incandescent (catod 1).

Frecvențele calculate pentru radiațiile luminii emise sînt identice cu cele găsite în mod experimental pentru spectrul hidrogenului, dovedindu-se astfel justețea postulatelor lui Bohr.

Potențiale de excitare și de ionizare. Confirmarea concepției despre nivelele de energie staționare și despre cuantificarea energiei în atom a fost obținută din studiul potențialelor critice. *Prin potențial critic se înțelege măsura cantității de energie necesară de a ridica în atom un electron de la un nivel inferior la un nivel superior de energie.*

Printre metodele de măsurare a potențialelor critice, cunoscută este metoda lui *J. Franck* și *C. Hertz* (1914). Aparatul folosit de ei este format dintr-un tub de sticlă din care s-a scos aerul și s-a introdus hidrogen. Tubul este prevăzut cu un filament (catod 1) ce se poate încălzi electric. Electronii emiși sînt accelerați de o grilă sub formă de sită, care poate fi adusă la un potențial pozitiv crescător. O parte din acești electroni trec prin grilă și lovesc o placă cu un potențial negativ (catod 2), stabilind un circuit electric înregistrat în galvanometru (fig. 24).

Între filament, grilă și catodul 2 se stabilește o tensiune, care poate fi măsurată. Mărind tensiunea, se imprimă electronilor emiși de filament viteze din ce în ce mai mari. Cînd tensiunea atinge valoarea de 10,2 V, intensitatea curentului scade brusc, iar la 13,6 V devine nulă.

Explicația este că la tensiunea de 10,2 V electronii prezenți între filament și grilă capătă o energie suficientă încît pot deplasa electronii atomilor de hidrogen din starea lor fundamentală, $n = 1$, într-o stare excitată, $n = 2$. Tensiunea de 10,2 V constituie *potențialul de excitare* pentru atomul de hidrogen. Ea este expresia *energiei de excitare*, adică a energiei necesare pentru a aduce un atom din starea lui fundamentală într-o stare excitată.

Mărind tensiunea, electronii emiși de filament capătă energii din ce în ce mai mari, iar la 13,6 V ei expulzează electronii din atomii de hidrogen, care devin astfel ioni; aceasta este tensiunea care corespunde nivelului cuantic $n = \infty$. Energia corespunzătoare de 13,6 eV reprezintă *energia de ionizare* a atomului de hidrogen.

Energia de ionizare se exprimă prin *potențiale de ionizare*, adică prin potențialele care trebuie aplicate pentru a desprinde primul, al doilea, al treilea etc. electron din atom. Deci, valorile energiei de excitare, respectiv de ionizare, exprimate în eV, sînt numeric egale cu valorile potențialului de excitare, respectiv de ionizare, exprimate în V. În tabela 2 sînt indicate energiile de ionizare a cîtorva elemente.

Există o corelație între energiile de ionizare și proprietățile chimice ale elementelor.

Tabela 2

Energia de ionizare a unor elemente (în eV)

Hidrogen	13,595	Carbon	11,26
Heliu	24,58	Azot	14,54
Litiu	5,39	Oxigen	13,61
Beriliu	9,32	Fluor	17,42
Bor	8,30	Neon	21,56

Valorile corespund expulzării primului electron din atom.

Teoria lui Bohr-Sommerfeld. Teoria lui Bohr indică pozițiile liniilor din spectrul hidrogenului, însă nu poate explica structura fină a spectrului așa cum a fost observată pe cale experimentală. Ca urmare, *A. Sommerfeld* a extins teoria lui Bohr în sensul că mișcarea periodică sub influența unei forțe centrale duce la orbite eliptice cu nucleul așezat într-un centru. În acest caz, energia va fi dependentă în primul rînd de un număr cuantic principal n, definind raza, și, în plus, de un alt număr cuantic k, care se referă la elipticitatea orbitei.

Teoria Bohr-Sommerfeld a avut succes în cazul atomului de hidrogen, însă nu a fost satisfăcătoare cînd s-a încercat aplicarea la atomi cu mai mulți electroni.

Numerele cuantice. Existența nivelelor de energie în jurul nucleului a fost stabilită în acord cu datele spectrale. Analiza spectrului hidrogenului a arătat, însă, că numărul de linii spectrale este mai mare decît cel determinat de numărul cuantic n, care indică nivelul de energie al electronului ; în realitate, fiecare linie spectrală este formată din mai multe linii, foarte apropiate între ele.

Pentru explicarea dedublării liniilor din fiecare serie spectrală, adică a structurii fine a liniilor spectrale, a fost necesară admiterea unei subdivizări a fiecărui nivel de energie. Asemenea structură fină, adică apariția în locul unei singure linii a două, trei, patru linii foarte apropiate (dubleți, tripleți, cuatripleți), se manifestă în mai mare măsură la spectrul altor elemente decît hidrogenul. De aceea, pentru caracterizarea unui electron sînt necesare mai multe numere cuantice.

Numărul cuantic principal. Acest număr caracterizează distanța orbitei staționare a electronului de nucleu și se notează n. El poate avea toate valorile numerelor întregi 1, 2, 3, . . . , ∞.

Numărul cuantic secundar. Întrucît în afară de orbite circulare au fost postulate și orbite eliptice, a fost necesar pentru caracterizarea acestora, numărul cuantic secundar, care se notează l (care înlocuiește notația k din teoria Bohr-Sommerfeld). Acest număr cuantic corespunde momentului unghiular al electronului pe orbită. El este o măsură pentru semiaxa mică a elipsei (semiaxa mare este determinată de numărul cuantic principal n). Numărul cuantic secundar poate lua toate valorile între 0 și $n - 1$ și reprezintă un multiplu întreg de $h/2\pi$.

Deoarece pentru fiecare valoare a lui n sînt posibile diferite valori ale lui l, înseamnă că posibilitatea existenței unor orbite eliptice mărește numărul stărilor cuantice realizabile.

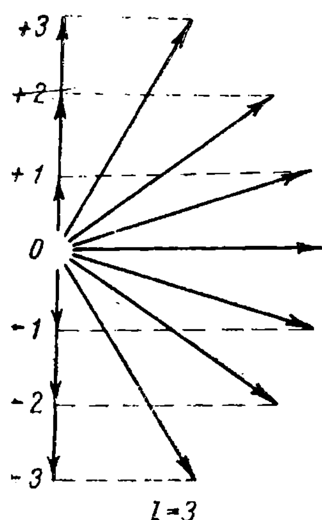


Fig. 25. Valorile numărului cuantic magnetic m, pentru cazul $l = 3$.

Numărul cuantic de spin. În afara mişcării în jurul nucleului, electronul are o mişcare de rotaţie în jurul propriei sale axe (mişcare numită spin) [1]) care dă naştere unui moment magnetic propriu al electronului. Componenta acestei stări de rotaţie a electronului în direcţia unui cîmp magnetic exterior îi corespunde numărul cuantic al spinului, care se notează cu s. El poate avea numai două valori : $+1/2$ şi $-1/2$, în unităţi cuantice $h/2\pi$, după cum rotaţia electronului în jurul axei sale este în acelaşi sens sau în sens contrar cu rotaţia electronului pe orbită.

Numărul cuantic magnetic. Dacă atomul este aşezat într-un cîmp magnetic exterior, atunci liniile spectrale sînt scindate în mai multe linii apropiate între ele. Acest fenomen este cunoscut ca *efectul Zeeman*. O multiplicare similară este produsă sub acţiunea unui cîmp electric, fenomen cunoscut ca *efectul Stark*. Multiplicările liniilor spectrale dovedesc că, în asemenea condiţii, în atom există mai multe nivele de energie decît pot fi descrise cu cele trei numere cuantice (numărul cuantic principal n, secundar l, şi de spin, s) ; deci pentru caracterizarea completă a nivelelor de energie ale atomilor este necesară introducerea a încă unui număr cuantic.

Influenţa cîmpului magnetic asupra atomilor se explică prin existenţa momentului magnetic creat prin rotaţia electronului pe orbita sa ; cîmpul magnetic exterior exercită o acţiune de orientare asupra orbitelor electronice.

Atomii cu un singur electron se pot aşeza în cîmpul magnetic numai în aşa mod, încît componenta momentului unghiular al orbitei electronului în direcţia cîmpului magnetic exterior să fie un multiplu întreg de $h/2\pi$. Acest multiplu întreg se numeşte număr cuantic magnetic şi se notează cu m.

În fig. 25 se arată posibilităţile de orientare a momentului cantităţii de mişcare în cazul cînd numărul cuantic secundar l este 3. Se observă că numărul cuantic magnetic corespunzător poate lua valorile $+3$, $+2$, $+1$, 0, -1, -2, -3. Aceasta înseamnă că, în general, pentru un anumit număr cuantic secundar l, numărul cuantic magnetic m poate avea $(2\,l + 1)$ valori întregi (de la $+l$ la $-l$, inclusiv 0).

Învelişul de electroni al atomilor. Luînd în considerare modelul atomic indicat de Bohr-Sommerfeld este posibilă construirea unei imagini asupra structurii atomilor diferitelor elemente, în concordanţă cu experienţa. Astfel, conform acestui principiu, rezultă că *învelişul electronic* al atomilor are o structură stratificată : electronii care gravitează pe orbite cu numere cuantice principale diferite se găsesc la distanţe medii diferite faţă de

[1]) In lb. engleză, *to spin* = a toarce, a răsuci.

nucleul atomic. Electronii care au acelaşi număr cuantic principal, adică se găsesc la aceeaşi distanţă medie de nucleu, formează un *strat electronic.* Stratul electronic corespunzător lui $n = 1$, care este cel mai apropiat de nucleu, se notează cu litera K, cel care corespunde lui $n = 2$, cu litera L, şi aşa mai departe, cu literele M, N, O, P, Q.

Fiecare strat poate conţine maximum $2n^2$ electroni. De aici rezultă că numărul maxim de electroni din stratul K ($n = 1$), este $2 \cdot 1^2 = 2$ electroni; stratul L ($n = 2$) poate conţine cel mult 8 electroni, stratul $M(n = 3)$, cel mult 18 electroni etc.

	1							2
Nucleu	$_1H$							$_2He$

L	1	2	3	4	5	6	7	8
K	2	2	2	2	2	2	2	2
Nucleu	$_3Li$	$_4Be$	$_5B$	$_6C$	$_7N$	$_8O$	$_9F$	$_{10}Ne$

M	1	2	3	4	5	6	7	8
L	8	8	8	8	8	8	8	8
K	2	2	2	2	2	2	2	2
Nucleu	$_{11}Na$	$_{12}Mg$	$_{13}Al$	$_{14}Si$	$_{15}P$	$_{16}S$	$_{17}Cl$	$_{18}Ar$

Fig. 26. Schema structurii electronice a cîtorva elemente aşezate în ordinea crescîndă a numărului de electroni.

Atomul de hidrogen are o singură orbită cu un electron în stratul K. Atomul de heliu are doi electroni de acelaşi nivel de energie, ale căror orbite formează stratul K. Atomul de litiu are trei electroni. Orbitele primilor doi electroni, cu cel mai mic nivel de energie, formează stratul K, ca şi la atomul de heliu; orbita celui de al treilea electron, cu un nivel de energie mai ridicat, face parte din stratul al doilea, stratul L.

În fig. 26 sînt reprezentate distribuţiile electronilor pe straturile electronice ale unor atomi.

Electronii din acelaşi strat electronic sînt caracterizaţi prin numere cuantice secundare l diferite, ale căror valori pot fi $0, 1, 2, \ldots, n - 1$. Toate stările pentru care $l = 0$ sînt orbite circulare; celelalte sînt orbite eliptice. Orbitele care au o anumită valoare pentru n, cum şi o anumită valoare pentru l, formează *substraturi electronice.* Se înţelege că, cu excepţia stratului K, celelalte straturi electronice sînt formate din substraturi. Astfel, stratul L este format din două substraturi, un substrat corespunzător lui $n = 2$ şi $l = 0$ şi alt substrat corespunzător lui $n = 2$ şi $l = 1$. Tot aşa, stratul M conţine trei substraturi: $n = 3$ şi $l = 0$, $n = 3$ şi $l = 1$, $n = 3$, şi $l = 2$; stratul N are patru substraturi etc.

Unei anumite valori a lui l îi corespund însă $2l + 1$ orbite orientate diferit în spațiu. O asemenea orbită poate fi ocupată de cel mult doi electroni, cu spin antiparalel. Deci, pentru fiecare număr cuantic secundar l sînt posibile cel mult $(2l + 1)$ orbite, respectiv $2(2l + 1)$ electroni.

n tabela 3 se arată distribuția electronilor în primele straturi electronice ale atomilor.

Tabela 3

Distribuția electronilor în straturile electronice

Stratul	numărul cuantic			Pentru fiecare strat numărul maxim de		
	n	l	m	orbite	electroni	
K	1	0	0	1	2	
L	2	0	0	1	2	8
		1	− 1,0, + 1	3	6	
M	3	0	0	1	2	18
		1	− 1,0, + 1	3	6	
		2	− 2, − 1,0, + 1, + 2	5	10	
N	4	0	0	1	2	32
		1	− 1,0 + 1	3	6	
		2	− 2, − 1,0, + 1, + 2	5	10	
		3	− 3, − 2, − 1,0, + 1, + 2, + 3	7	14	

Structura atomului prin mecanica ondulatorie. Schemele care reprezintă mișcarea electronilor în jurul nucleului, arătate pînă acum, permit explicarea numai a unora din proprietățile elementelor. Principala lipsă a reprezentării structurii atomului după Bohr este faptul că, deși explică nivelele energetice ale atomului de hidrogen și formarea liniilor spectrului de hidrogen, nu poate explica spectrele unor atomi cu structură mai complexă, cauzele unor legături chimice etc. Caracterul limitat al teoriei lui Bohr se datorește mai ales faptului că unele fenomene fizice erau examinate de pe pozițiile mecanicii clasice; reprezentările cuantice erau doar asociate la vechile reprezentări despre materie.

Una din cele mai mari descoperiri ale secolului al XX-lea este mecanica cuantică. Ea arată că diferitele fenomene atomice sînt guvernate de legi ale unei mecanici deosebite de mecanica clasică a lui Newton, cuprinzînd în scheme matematice atît legile vechii mecanici clasice cît și existența cuantelor.

Mecanica cuantică s-a dezvoltat pe baza lucrărilor lui *E. Schrödinger*, fondatorul mecanicii ondulatorii, precum și a lucrărilor lui *W. Heissenberg*, fondatorul mecanicii matriciale sau cuantice. Aceste două mecanici reprezintă de fapt diferite aspecte ale aceleiași teorii. De aceea, mecanica cuantică și mecanica ondulatorie sînt folosite astăzi ca expresii sinonime.

Principiul mecanicii ondulatorii. Multe fenomene, legate de radiații, pot fi explicate satisfăcător dacă se presupune că lumina este alcătuită din cîtimi sau cuante de energie (fotoni), care au o viteză de $3 \cdot 10^{10}$ cm/s. Pe de altă parte, cunoscutele fenomene de interferență și difracție observate în cazul razelor de lumină și razelor X au necesitat postularea unei teorii conform căreia un fascicul de lumină este alcătuit dintr-o serie de unde. Acest dualism al caracterului de particulă și de undă constatat la radiații a determinat pe *L. de Broglie* (1924) să enunțe concepția că un asemenea dualism poate exista și în cazul particulelor materiale (foton, electron, proton etc.), anume că fiecărei particule materiale i se asociază o undă.

Concepția lui L. de Broglie că electronul, pe lîngă proprietăți de particulă, are și proprietăți de undă, reprezintă o contribuție esențială la fundamentarea mecanicii ondulatorii și, în consecință, la lămurirea structurii atomului.

Caracterul dublu de particulă și undă este exprimat prin relația în care lungimea de undă λ este legată de momentul mecanic mv:

$$\lambda = \frac{h}{mv}.$$

Această expresie este cunoscută ca *relația lui L. de Broglie.* Orice particulă în mișcare are o undă asociată, a cărei lungime de undă corespunde relației lui de Broglie.

Însă, atunci cînd masa m a particulei este mare, lungimea de undă λ devine mică. De aceea, mecanica ondulatorie are importanță pentru particule mici și nu pentru corpuri macroscopice.

Cînd un electron se mișcă pe o orbită circulară în jurul nucleului, se presupune că unda asociată lui se extinde în jurul orbitei. Lungimea circumferinței orbitei trebuie să fie un multiplu întreg al lungimii de undă a electronului, altfel undele propagate în jurul circumferinței nu ar mai fi staționare, ci s-ar încăleca și s-ar produce interferență (fig. 27). Deci în atom sînt posibile numai acele orbite electronice ale căror circumferințe au o lungime $2\pi r$ egală cu un număr întreg de lungimi de undă:

$$2\pi r = n\lambda = \frac{nh}{mv}.$$

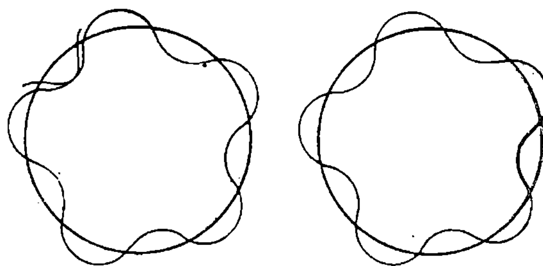


Fig. 27. Unde electronice și orbite electronice.

Relația reprezintă condiția de stabilitate a orbitelor electronice. Această condiție de cuantificare a orbitelor electronice este identică cu postulatul lui Bohr.

Ecuația de undă. Explicarea comportării electronilor în atomi prin caracterul lor de undă s-a făcut prin analogie cu undele macroscopice, de exemplu cu undele sonore propagate în aer sau cu undele produse pe suprafața unui lac.

Pentru sisteme mecanice macroscopice, mişcarea de undă (de exemplu, vibraţia unei coarde) a unui punct de coordonată x, poate fi redată de relaţia :

$$\frac{\delta^2 f(x)}{\delta x^2} = \frac{4}{\lambda^2} f(x). \qquad (1)$$

Această relaţie, valabilă pentru undele care se propagă într-o singură direcţie, poate fi extinsă şi la undele care se propagă în spaţiu. În acest caz, funcţia amplitudinii, $f(x)$, pentru o coordonată x, se înlocuieşte cu ψ (x,y,z), care este funcţia amplitudinii pentru trei coordonate. Deci pentru unde spaţiale, ecuaţia (1) are forma :

$$\frac{\delta^2\psi}{\delta x^2} + \frac{\delta^2\psi}{\delta y^2} + \frac{\delta^2\psi}{\delta z^2} = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2}\psi \qquad (2)$$

notată simplificat :

$$\nabla^2\psi = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2}\psi \qquad (3)$$

unde, prin ∇ s-a înlocuit partea întîi a ecuaţiei (2). După *E. Schrödinger* (1926), o asemenea relaţie poate fi aplicată tuturor particulelor, deci inclusiv electronilor, atomilor şi fotonilor. Introducînd relaţia lui de Broglie : $\lambda = h/mv$, expresia (3) devine :

$$\nabla^2\psi = -\frac{4\pi^2 m^2 v^2}{h^2}\psi \qquad (4)$$

unde m este masa şi v—viteza particulei. Energia cinetică a acestei particule, adică diferenţa între energia totală, E_{tot}, şi energia potenţială, E_{pot}, este $1/2\ mv^2$. Introducînd :

$$E_{cin} = E_{tot} - E_{pot} = \frac{1}{2} mv^2$$

în relaţia (3) se obţine expresia :

$$\nabla^2\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E_{tot} - E_{pot})\psi = 0 \qquad (5)$$

cunoscută ca *ecuaţia de undă a lui Schrödinger.*

În această ecuaţie ψ (x, y, z) reprezintă amplitudinea undei asociate în punctul (x, y, z), iar E_{pot} este energia potenţială a particulei în cîmpul de forţă în punctul respectiv.

Ţinînd seamă că în atomul de hidrogen energia potenţială a electronului care se găseşte la distanţa r de nucleu este conform legii lui Coulomb $-e^2/r$, ecuaţia lui Schrödinger se poate scrie :

$$\nabla^2\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}\left(E + \frac{e^2}{r}\right)\psi = 0. \qquad (6)$$

Această relaţie are deci ca variabile amplitudinea ψ a undei asociate şi energia E a electronului; ψ se numeşte *funcţie de undă* sau *funcţie proprie* a particulei (a electronului).

Funcţia de undă ψ este o soluţie satisfăcătoare a ecuaţiei lui Schrödinger numai pentru anumite valori, numite *valori proprii ale energiei totale E.*

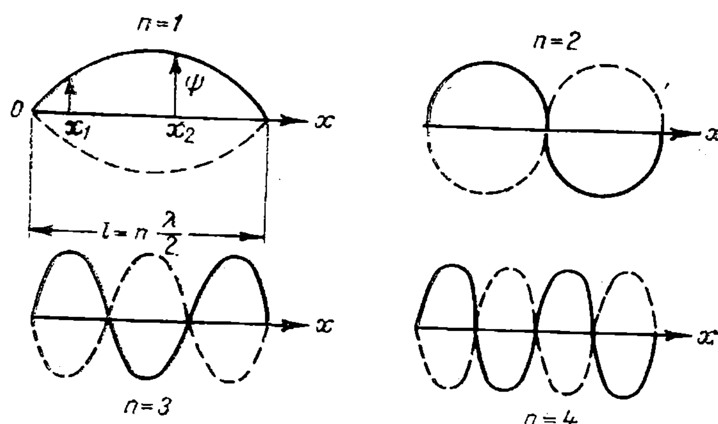


Fig. 28. Unde staţionare.

Aceasta se poate înţelege prin analogie cu undele staţionare într-o coardă întinsă fixată la capete. Într-un asemenea sistem apar vibraţii ale căror lungimi de undă λ depind de lungimea sistemului l, conform relaţiei:

$$n \frac{\lambda}{2} = l.$$

Numărul n indică „ordinea" vibraţiei, caracterizată prin numărul ventrurilor. Astfel, de exemplu, cînd $n = 1$ (fig. 28) există două valori ale amplitudinii ψ, care o caracterizează ca funcţie de distanţă de punctul zero. În acest sistem sînt posibile vibraţii în condiţiile limită $0 < x < 1$. Pentru $x = 0$ şi $l = 0$, trebuie ca $\psi' = 0$; orice altă vibraţie este stinsă prin interferenţă. De aceea, toate punctele curbelor extinse $\psi(x)$ (ψ fiind funcţia amplitudinii) trebuie să oscileze prin poziţia zero. Asemenea unde se numesc *unde staţionare.*

După cum pentru o coardă vibrantă funcţia amplitudinii $f(x)$ în relaţia (1) are însemnătate numai pentru anumite valori definite pentru λ, tot aşa pentru ecuaţia lui Schrödinger (6) funcţiile de undă ψ sînt soluţii satisfăcătoare numai pentru valorile proprii ale energiei totale.

Aceste valori ale energiei sînt echivalentul nivelelor de energie postulate de teoria lui Bohr.

Sensul fizic al funcţiei de undă ψ poate fi explicat prin analogie cu teoria propagării undelor sonore sau de lumină. Se ştie că pătratul amplitudinii unor asemenea unde este proporţional cu intensitatea sunetului, respectiv a luminii. La baza interpretării fizice a funcţiei de undă a fost pusă o concepţie analogă modificată însă prin prisma principiului nedeterminării.

Principiul nedeterminării al lui Heinsenberg (1927). Acest principiu arată că nu se pot determina simultan poziţia unei particule şi viteza acesteia (sau orice altă proprietate legată de viteză, ca de exemplu, energia sau momentul). Astfel, dacă se cunoaşte în mod precis poziţia unei particule, atunci viteza se cunoaşte cu o imprecizie mare; tot aşa, dacă se determină precis viteza, respectiv energia unei particule, atunci imprecizia este mare în privinţa poziţiei ei. De aici rezultă că electronul nu poate fi considerat simultan cu proprietăţi atît de particulă cît şi de undă. Aceste două proprietăţi, de particulă şi de undă, trebuie însă considerate a fi complementare şi nu exclusive. Astfel, pentru măsurarea vitezei (sau momentului) unui electron este necesar un studiu al proprietăţilor lui de undă şi folosirea relaţiei lui de Broglie; caracterul de particulă cu care se determină poziţia electronului nu are aici importanţă. Dacă se studiază însă poziţia electronului, atunci cunoaşterea momentului nu are importanţă, adică în acest caz aspectul de particnlă, şi nu proprietatea de undă, prezintă importanţă.

Datorită principiului nedeterminării se exclude posibilitatea de a defini o traiectorie electronică cu ajutorul unei ecuații; pentru electron se pot stabili numai relații de probabilitate statistică. Astfel, mecanica ondulatorie nu precizează poziția exactă pe care o ocupă un electron în spațiu. În interpretarea fizică a funcției de undă, ideea esențială este că probabilitatea de a găsi particula într-un punct anumit în spațiu (x, y, z) în momentul t, este proporțională cu pătratul modulului funcției de undă, $|\psi|^2$.

Pentru înțelegerea caracterului de probabilitate a funcției ψ se consideră ca exemplu atomul de hidrogen al cărui electron se rotește cu viteză mare în jurul nucleului; ca urmare, electronul va putea fi găsit în diferite

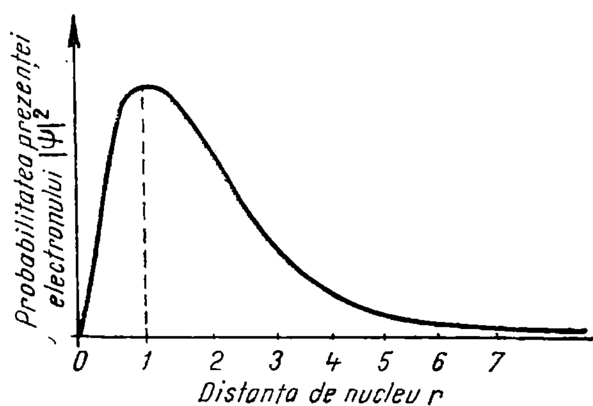


Fig. 29. Probabilitatea prezenței electronului atomului de hidrogen în spațiul care înconjoară mucleul.

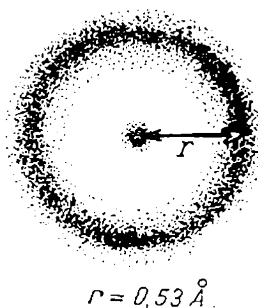


Fig. 30. Atomul de hidrogen. (Secțiune prin sfera norului electronic).

locuri din spațiu cu probabilitatea determinată de funcția ψ. Pentru electron valoarea lui $|\psi|^2$ la un punct dat în spațiu este interpretată ca o densitate de sarcină electrică la acel punct. În locul unde probabilitatea întîlnirii electronului într-un anumit punct în spațiu este maximă, densitatea sarcinii electrice este maximă. De aceea, electronul poate fi considerat ca fiind extins într-un nor de electricitate negativă a cărui densitate variază din loc în loc.

Cînd atomul de hidrogen este în starea de stabilitate maximă (stare fundamentală), funcția ψ are o simetrie sferică și probabilitatea prezenței electronului, $|\psi|^2$, este aceeași pe toată suprafața unei sfere care are nucleul în centru.

În fig. 29 se ilustrează variația probabilității prezenței electronului din atomul de hidrogen în funcție de distanță de nucleu. Se poate observa că această funcție are valoarea zero la origine (nucleu), trece printr-un maxim și apoi tinde către zero cînd raza (r) tinde către infinit.

Aceste rezultate demonstrează net diferența care există între concepția ondulatorie și concepția clasică a lui Bohr despre atom : chiar dacă mecanica ondulatorie localizează electronul atomului de hidrogen în vecinătatea orbitei atribuită lui de către Bohr, ea îi atribuie și în alte puncte în spațiu o probabilitate de existență, care nu este nulă.

În fig. 30 este reprezentat atomul de hidrogen în starea fundamentală, cu nucleul înconjurat de norul electronic (presupus secționat) a cărui densitate este maximă pe suprafața unei sfere aflate la distanța de 0,53 Å de nucleul atomic și scade foarte repede în ambele direcții.

Deoarece valorile permise pentru energie în ecuația lui Schrödinger sînt echivalentul nivelelor de energie ale electronilor reprezentate prin orbitele lui Bohr, înseamnă că funcțiile de undă ψ corespunzătoare sînt echivalentul în mecanica ondulatorie a orbitelor electronice din teoria clasică.

De aceea, funcția de undă ψ este denumită *funcție de undă orbitală* sau *orbital*. Prin urmare, un orbital este o funcție de undă dedusă din ecuația lui Schrödinger pentru un anumit număr cuantic și o anumită valoare a energiei.

Orbitalii atomului de hidrogen. După cum orbitele din modelul atomic al lui Bohr sînt caracterizate prin numere cuantice, tot așa orice funcție de undă (sau orbital) este identificată prin trei numere cuantice n, l și m, care pot avea valorile $n = 1, 2, 3, \ldots, \infty$; $l = 0, 1, 2, 3, \ldots, n - 1$; $m = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots, \pm l$.

Numărul cuantic principal, n, este identic cu numărul cuantic, n, din teoria lui Bohr, care determină nivelele principale de energie din atom. Pentru un anumit număr cuantic n există n^2 orbitali. Aceștia se deosebesc prin distribuția lor în spațiu.

Numărul cuantic azimutal, l, indică simetria spațială a orbitalilor respectivi. Valoarea lui este determinată de numărul cuantic principal, n. Acești orbitali pot fi simbolizați printr-un număr, care reprezintă numărul cuantic principal, și o literă, care corespunde valorilor lui l:

cînd	$l = 0,\ 1,\ 2,\ 3,\ 4,\ 5$
orbitalii se numesc	$s,\ p,\ d,\ f,\ g,\ h$

În mod corespunzător, electronii care „ocupă" orbitalii se numesc „electroni s[1] p, d, f, g, h".

Numărul cuantic magnetic, m, se datorește momentului magnetic al electronului ce ocupă un orbital.

În atomul de hidrogen, în starea lui fundamentală, este ocupat numai un singur orbital de către un singur electron. Trebuie subliniat însă că pentru atomul de hidrogen există un număr mare de orbitali: un orbital cu $n = 1$, patru orbitali cu $n = 2$, nouă orbitali cu $n = 3$ etc.

Orbitalii s. Orbitalul ocupat de electronul atomului de hidrogen în starea lui fundamentală, caracterizat prin $n = 1$ și $l = 0$, adică orbitalul $1s$, are simetrie sferică (fig. 31); densitatea electronică maximă este delimitată de o sferă cu raza de aproximativ 0,53 Å. În starea electronică $n = 2$ și $l = 0$, adică orbitalul $2s$, densitatea electronică maximă este de

[1]) Literele s, p, d, f sînt luate după o metodă spectroscopică mai veche și simbolizează anumite linii spectrale legate de tranziții din orbita respectivă: s — serie secundară netă („sharp") p — serie principală; d — serie difuză; f — serie fundamentală.

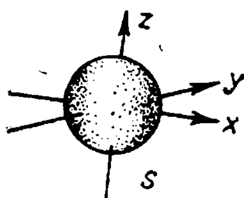


Fig. 31. Suprafețele limită care indică probabilitatea prezenței unui electron în spațiul din jurul nucleului, pentru starea *s*.

asemenea delimitată de o sferă cu raza mai mare de 0,53 Å. Regiunea de densitate maximă 2*s* este delimitată de regiunea de densitate maximă 1*s*, concentrică ei, printr-o suprafață nodală, tot sferică. (Prin suprafețe nodale, respectiv prin noduri, se înțeleg suprafețele la care ψ, și deci $|\psi|^2$, tind spre zero.) Tot așa, pentru starea $n = 3$, $l = 0$, densitatea electronică are trei maxime, distribuite pe trei suprafețe sferice concentrice (fig. 32).

În general se constată că în orice strat principal, adică grup de orbitali cu același număr cuantic principal, există cîte un orbital *s*; toți orbitalii *s* sînt de simetrie sferică.

O r b i t a l i i *p*. Începînd cu $n = 2$, fiecare strat principal are trei orbitali *p*. Densitatea electronică a acestor orbitali este maximă în două puncte opuse, situate de o parte și de alta a nucleului. De aceea, forma acestor orbitali nu are simetrie sferică, ci bilobară. Suprafețele limită

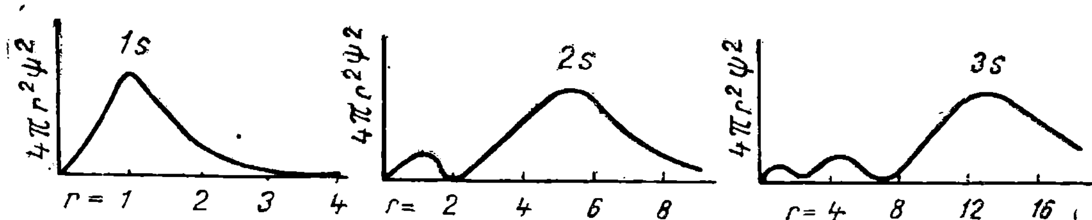


Fig. 32. Variația densității funcției ψ^2 în raport cu raza orbitalului.

au centrele lor pe una din cele trei axe de coordonate carteziene, de o parte și de alta a nucleului atomic, considerat situat în originea coordonatelor (fig. 33). De aici obișnuința de a se nota orbitalii p_x p_y și p_z.

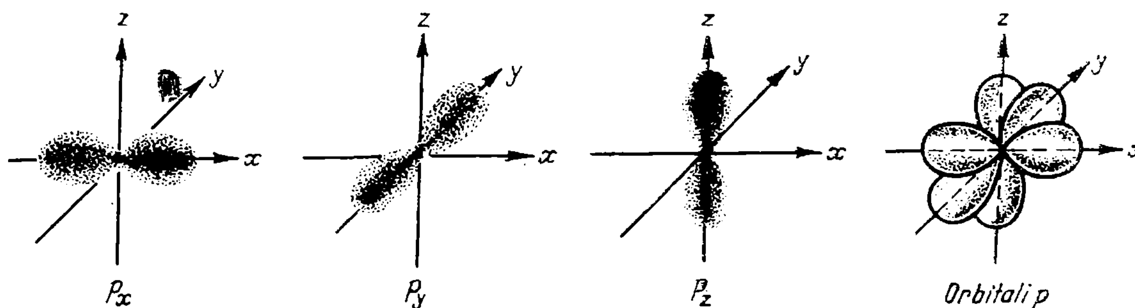


Fig. 33. Reprezentarea orbitalilor atomici *p*.

Orbitalii *p* nu au suprafețe nodale.

O r b i t a l i i *d*. Începînd cu $n = 3$, fiecare strat principal are cinci orbitali *d*. Suprafețele limită sînt mai complexe decît ale orbitalilor *p*; ele determină două direcții privelegiate în loc de una (forma orbitalilor *d*

este tetralobară). Orbitalul dz^2 este simetric în raport cu axa z; orbitalii d_{xy}, d_{yz} şi d_{zx} sînt identici, dar se găsesc în planele xy, respectiv yz, respectiv zx; orbitalul $d_{x^2-y^2}$ este identic cu orbitalul d_{xy} numai că este rotit cu 45° în jurul axei z, astfel încît lobii săi sînt îndreptaţi în lungul axelor (fig. 34).

O r b i t a l i i *f*. Începînd cu $n = 4$, fiecare strat principal conţine şapte orbitali *f*, ale căror forme şi orientări sînt mult mai complexe.

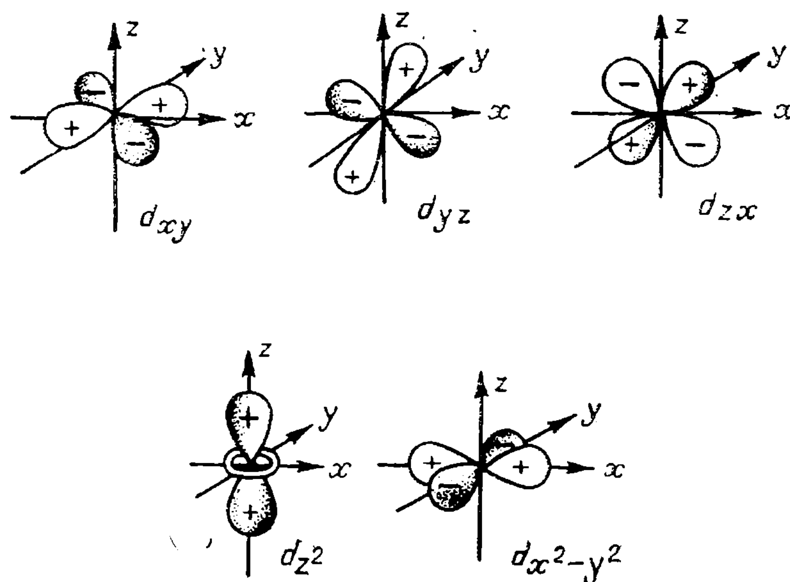


Fig. 34. Reprezentarea orbitalilor atomici *d*.

Formularea configuraţiei electronice a atomilor. Prin analogie cu formulele chimice, formularea structurii electronice se face scriind simbolurile fiecărui tip de electron în mod succesiv după distribuţia în straturile învelişului. În acest scop se indică numerele cuantice n şi l. Numărul cuantic principal n se scrie cel dintîi, după care urmează numărul cuantic secundar l. La aceste simboluri se notează, sub formă de exponent, numărul de electroni respectivi. De exemplu, simbolul $1s^2$ reprezintă doi electroni care se găsesc în stratul $s = 1$ şi $l = 0$ (configuraţia electronică a heliului); prin simbolul $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$ se arată că în atom se găsesc doi electroni s în stratul $n = 1$, doi electroni s în stratul $n = 2$ şi 6 electroni p în acelaşi strat $n = 2$ (configuraţia electronică a atomului de neon).

Tot aşa formula configuraţiei electronice $1s^22s^22p^63s^1$ simbolizează că:

în stratul $n = 1$ există 2 electroni ($l = 0$), notaţi $1s^2$
în stratul $n = 2$ există 2 electroni ($l = 0$), notaţi $2s^2$
6 electroni ($l = 1$), notaţi $2p^6$
în stratul $n = 3$ există 1 electron ($l = 0$), notat $3s^1$
(Aceasta este formula configuraţiei electronice a atomului de sodiu.)

Pentru ilustrarea stării cuantice a electronilor dintr-un atom se folosesc săgeți ale căror vîrfuri simbolizează direcția de rotație a spinului. Orbitalii se notează cu cîte un pătrat (sau un cerc) ce poate conține 1 electron necuplat |↑| sau 2 electroni cuplați |↑ ↓|

În tabela 4 sînt reprezentate configurațiile electronice ale unor elemente.

Tabela 4

Ocuparea cu electroni a orbitalilor la primele zece elemente din sistemul periodic

Elementul	Stratul *K* (n = 1)	Stratul *L* (n = 2)				Formula configurației electronice
	1s	2s	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$	
H	↑					$1s^1$
He	⇅					$1s^2$
Li	⇅	↑				$1s^22s^1$
Be	⇅	⇅				$1s^22s^2$
B	⇅	⇅	↑			$1s^22s^22p^1$
C	⇅	⇅	↑	↑		$1s^22s^22p^2$
N	⇅	⇅	↑	↑	↑	$1s^22s^22p^3$
O	⇅	⇅	⇅	↑	↑	$1s^22s^22p^4$
F	⇅	⇅	⇅	⇅	↑	$1s^22s^22p^5$
Ne	⇅	⇅	⇅	⇅	⇅	$1s^22s^22p^6$

Orbitalii atomici. Ecuația de undă a lui Schrödinger este valabilă pentru atomul de hidrogen. În cazul atomilor mai grei, integrarea unor ecuații similare nu a fost posibilă datorită unor dificultăți cauzate de complexitatea sistemelor. Totuși, pe bază de aproximații matematice și cercetări experimentale s-a ajuns la cunoașterea configurațiilor electronice ale atomilor. Astfel, s-a stabilit că la atomii elementelor mai grele, ca și la atomul de hidrogen, orbitalii sînt repartizați în straturi și caracterizați

prin numerele cuantice respective (principal, azimutal și magnetic). Însă, spre deosebire de hidrogen, unde orbitalii avînd același număr cuantic principal au aceeași energie [1]), la atomii mai grei, la care există orbitali superiori ocupați cu electroni, chiar în starea fundamentală a atomului, energiile diferiților orbitali sînt diferite decît la hidrogen. Astfel, de exemplu, la acești atomi, energia orbitalilor $2p$ este mai mare decît acea a orbitalilor $2s$.

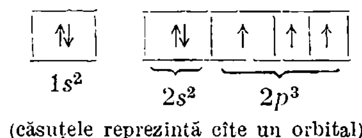
O c u p a r e a o r b i t a l i l o r în atomi se face în mod progresiv și după anumite reguli, în parte cunoscute din mecanica cuantică.

— La atomii cu mai mulți electroni, întîi se ocupă orbitalii cu energia cea mai scăzută, aceștia fiind mai stabili (v. cap. „Sistemul periodic" și fig. 57). Conform *principiului de excludere* enunțat de *W. Pauli* (1925), *doi electroni ai aceluiași atom nu pot avea cele patru numere cuantice identice.*

Ținînd seamă că o funcție de undă este definită de valorile a trei numere cuantice: n, l, m, principiul lui Pauli poate fi exprimat și sub forma: *un orbital poate fi ocupat de cel mult doi electroni, și numai dacă spinii lor au direcții opuse, adică sînt antiparaleli.*

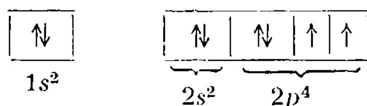
— Conform *regulii lui Hund*, în măsura în care permite principiul de excludere, electronii cu aceleași valori pentru numerele cuantice n și l vor ocupa orbitali cu diferite valori ale numărului cuantic m, spinii lor fiind paraleli (necuplați), adică *distribuția electronilor se face astfel încît numărul electronilor cu spin paralel (necuplați) să fie cît mai mare.*

De exemplu, la azot, care are șapte electroni și configurația electronică $1s^2\ 2s^2\ 2p^3$, cei trei electroni p sînt așezați în cei trei orbitali p, avînd spinul paralel:



(căsuțele reprezintă cîte un orbital)

Tot așa, la oxigen, cu configurația electronică $1s^2\ 2s^2\ 2p^4$, repartiția electronilor în orbitali este:



(Ocuparea orbitalilor în atomii diferitelor elemente va fi discutată la cap. „Sistemul periodic al elementelor").

[1]) De exemplu, toți cei patru orbitali ai atomului de hidrogen cu $n=2$, adică un orbital $2s$ și trei orbitali $2p$, au aceeași energie, întrucît aceasta depinde numai de numărul cuantic principla n. Stările electronice de energie egală, dar de simetrie diferită, se numesc *degenerate.*

7

STRUCTURA NUCLEULUI ATOMIC

RADIOACTIVITATEA NATURALĂ

Descoperirea radioactivității. S-a arătat că unele elemente, ca uraniul sau radiul, au proprietatea de a emite radiații invizibile, care pot pătrunde prin diferite corpuri, sau pot impresiona plăci fotografice acoperite. Studiile asupra acestor radiații, începute de *Becquerel*, au fost continuate de soții *Curie*. Examinînd minereuri de uraniu, ei au observat că după ce uraniul a fost extras, restul de minereu emană radiații mult mai puternice decît cele emanate de către înseși sărurile de uraniu. După o lungă serie de cercetări, ei au izbutit să separe substanța activă datorită căreia se produc radiațiile, și anume poloniul, element căruia i s-a dat numele după patria Mariei Sklodovska-Curie. În 1898, soții Curie, împreună cu *G. Bémont*, au descoperit elementul radiu, a cărui activitate este de un milion de ori mai puternică decît cea a uraniului. Cam în același timp, *M. Curie* și *G. S. Schmidt* au descoperit că și compușii de toriu sînt radioactivi. În 1899, *A. Debierne* a descoperit actiniul în minereurile de uraniu.

Cercetări sistematice ulterioare au arătat că în natură există numeroase elemente care, fie în stare pură, fie sub formă de compuși, emit spontan radiații caracteristice.

Caracteristicile radiațiilor radioactive. Radiațiile radioactive nu sînt omogene. Astfel, dacă radiațiile emise de o sursă radioactivă sînt trecute printr-un cîmp magnetic, ele sînt deviate diferit (fig. 35).

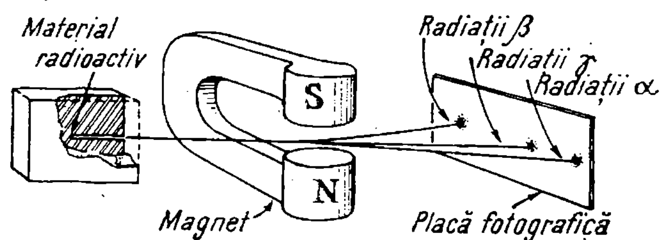


Fig. 35. Devierea radiațiilor substanțelor radioactive în cîmp magnetic.

Substanțele radioactive emană trei tipuri de radiații : α, β și γ.

R a d i a ț i i l e α sînt deviate în mică măsură în cîmp electric și cîmp magnetic. Ele pot străbate spațiul cu o viteză mare (circa 20 000 km/s); în drumul lor ionizează aerul sau gazul pe care îl străbat. Au o slabă putere de pătrundere.

Distanța medie străbătută de o particulă pînă la dispariția acțiunii ei de ionizare se numește *parcurs* și este o constantă caracteristică pentru fiecare substanță radioactivă.

Din devierile în cîmp electric (sau magnetic) s-a dedus că radiațiile α sînt formate din particule încărcate pozitiv. Sarcina electrică a unei particule α este $9{,}3 \cdot 10^{-10}$ u. e. s. (deci de două ori mai mare decît a electronului), iar masa particulei α este aproximativ de patru ori mai mare decît masa atomului de hidrogen. S-a dovedit mai tîrziu că particulele care formează radiațiile α sînt nuclee de atomi de heliu. Un gram de radiu poate emana 37 miliarde particule α într-o secundă.[1]

R a d i a ț i i l e β sînt deviate mai puternic în cîmp electric (sau magnetic) decît radiațiile α. Din devierile suferite, s-a dedus că, similar razelor catodice, radiațiile β sînt încărcate negativ; ele sînt formate din electroni care au viteze foarte mari (circa 200 000 km/s). De aceea, radiațiile β au putere de pătrundere mai mare decît radiațiile α; ele pot străbate o placă de aluminiu cu grosimea de 3 mm. Au însă putere de ionizare mai mică.

R a d i a ț i i l e γ nu sînt deviate în cîmp electric (sau magnetic), ceea ce dovedește că nu au sarcini electrice. Ele sînt unde electromagnetice ca și razele X, dar cu lungimi de undă mai mici. Au o putere atît de mare de pătrundere, încît străbat plăci groase de oțel. Neavînd sarcină electrică, puterea de ionizare este redusă.

Emisia de radiații γ nu se produce simultan cu aceea a radiațiilor α și β, ci consecutiv; după ce particulele α și β sînt emise din atom, în interiorul atomului se produce imediat o redistribuire a particulelor, care se manifestă cu eliberare de energie, ce apare sub formă de radiații γ.

Pentru identificarea celor trei tipuri de radiații radioactive se folosește o placă fotografică așezată în calea radiațiilor unei substanțe radioactive, asupra cărora acționează un cîmp magnetic. Radiațiile α, β și γ fiind deviate diferit după natura lor, placa fotografică este impresionată în trei locuri diferite (Dacă nu există un cîmp electromagnetic, placa este impresionată într-un singur loc.)

Acțiunea substanțelor radioactive. Radiațiile radioactive se caracterizează prin diferite efecte pe care le produc.

a) *Puterea de ionizare* (adică proprietatea de a face aerul sau alt gaz bun conducător de electricitate). S-a constatat că 1/1 000 mg Ra este suficient să descarce un electroscop aflat în apropiere; această acțiune este datorită în cea mai mare măsură radiațiilor α.

b) *Luminiscența unor substanțe* (adică emisia de lumină datorită altor cauze decît temperatura înaltă). Unele substanțe, ca sulfura de zinc, vile-

[1]) Ca unitate de radioactivitate, numită *curie* (simbol Ci, adoptat la „Congresul de măsuri și greutăți" de la Paris din 1964) se consideră o cantitate de substanță radioactivă în care numărul de dezintegrări pe secundă este $3{,}7 \cdot 10^{10}$. *Rutherfordul* (rd) corespunde la 1 000 000 dezintegrări pe secundă.

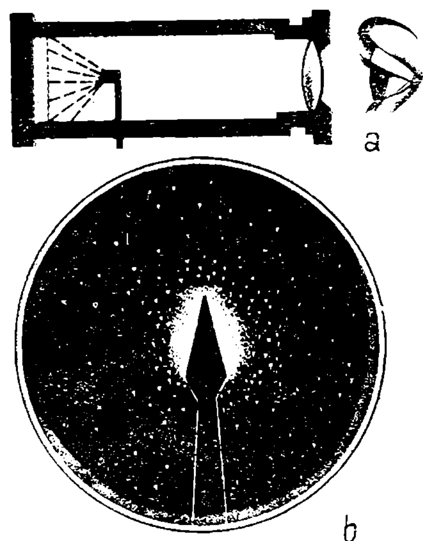


Fig. 36. Spintariscop :
a – secțiune; b – scintilațiile pe ecran.

mitul sau diamantul, cînd sînt iradiate cu radiații α prezintă scînteieri. Fenomenul este numit *scintilație* (în lb. italiană: scintilla = scînteiere), și este datorit formării unei stări electronice excitate (de înaltă energie) a atomilor, respectiv moleculelelor substanței iradiate; energia în exces este emisă apoi imediat ca scîntei de lumină.

După numărul scintilațiilor se poate determina cîte particule α lovesc ecranul, respectiv cîte particule α sînt emanate de o substanță radioactivă într-un timp dat. Aparatul folosit în acest scop, *spintariscopul*, este arătat în fig. 36.

c) *Acțiunea asupra plăcilor fotografice*, respectiv înnegrirea lor. Astfel, cîteva miligrame de o sare de radiu situate în vecinătatea plăcilor fotografice produc înnegrirea acestora în mai puțin de un minut.

d) *Alte acțiuni chimice*. Oxidul de carbon, bioxidul de carbon, amoniacul, acidul clorhidric etc. sînt descompuși în componente de către radiațiile radioactive; tot așa, sub acțiunea acestor radiații, se pot sintetiza compușii respectivi din componentele lor.

e) *Acțiunea fiziologică a substanțelor radioactive*. Pătrunderea radiațiilor radioactive în corpul animalelor produce o acțiune inflamantă și iritantă. Din această cauză mînuirea preparatelor radioactive trebuie făcută cu multă atenție. Prin dozarea cantităților de radiații se poate accelera sau întîrzia creșterea celulelor țesuturilor animale, determinînd acțiuni folositoare sau dăunătoare. În medicină este aplicată acțiunea de distrugere de către radiațiile radioactive, a tumorilor de natură canceroasă.

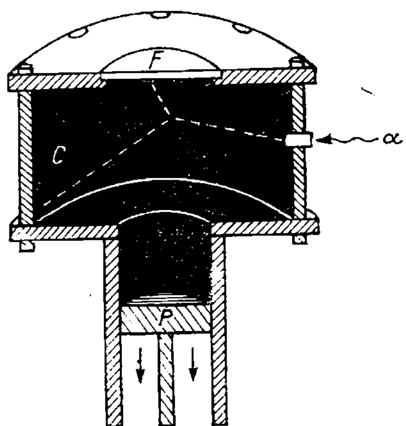


Fig. 37. Camera cu ceață a lui Wilson :
F – fereastră de observație; C – cameră umplută cu vapori și un gaz; P – piston.

Identificarea radiațiilor ionizante. Pentru identificarea radiațiilor ionizante se folosesc detectoare de radioactivitate, ca de exemplu contorul Geiger-Müller, sau camera cu ceață a lui Wilson.

a) *Camera cu ceață a lui Wilson* se bazează pe tendința vaporilor de apă de a fi condensați de ioni de gaze. De aceea, cînd o particulă ionizată trece prin aer suprasaturat cu vapori de apă (sau alt lichid), traiectoria parcursă de particulă devine vizibilă. Camera lui Wilson este formată dintr-un cilindru umplut cu aer saturat cu vapori de apă și închis la partea superioară cu o placă de sticlă și la partea inferioară cu un piston, prin a

cărui mişcare se poate mări volumul cilindrului, provocînd depresiune (fig. 37).

Dacă o particulă cu sarcină străbate spaţiul în momentul detentei, ionii formaţi prin trecerea particulei (în urma ionizării moleculelor gazoase) devin centre de condensare pentru picăturile de apă. (Prin detentă are loc răcirea şi formare de vapori suprasaturaţi care, fiind nestabili, se condensează la ciocnire cu particulele electrice). O linie de picături arată vizibil trecerea agentului ionizant; traiectoria respectivă se poate vedea direct sau se poate fotografia. După deviaţiile traiectoriilor se pot stabili mărimile sarcinilor şi chiar ciocnirile particulelor care străbat camera cu ceaţă.

b) *Camera cu bule* reprezintă o perfecţionare a camerei cu ceaţă a lui Wilson. În acest dispozitiv, trecerea particulelor ionizante printr-un lichid supraîncălzit, de exemplu izopentan, produce o serie de bule. Drept centre pentru formarea bulelor servesc în acest caz ioni şi electroni.

c) *Contorul Geiger-Müller* este format dintr-un cilindru metalic cu perete subţire, avînd în interior, în lungul axei, un fir de oţel-aluminiu sau oţel-wolfram, bine izolat, care poate fi încărcat la o diferenţă de potenţial de cel puţin 1 000 V, faţă de peretele tubului. În interior se găseşte un gaz rarefiat (fig. 38).

Cînd o particulă cu sarcină electrică pătrunde prin peretele subţire al contorului, în tub se produce ionizarea gazului prezent; are loc o descărcare între perete şi firul metalic, efect care se transmite la un amplificator (prevăzut cu tuburi electronice) şi în modul acesta se înregistrează într-un numărător mecanic. Astfel fiecare particulă emisă de o substanţă radioactivă, care pătrunde în cilindru, este detectată automat.

d) *Contoarele de scintilaţie* se bazează pe proprietatea radiaţiilor ionizante să producă luminiscenţa unor substanţe. Deşi contoarele de scintilaţie detectează radiaţii ionizante, operaţia depinde mai mult de exicitarea electronică decît de ionizare. Drept scintilatori (sau fosfori) se folosesc substanţe anorganice (de exemplu sulfură de zinc activată cu urme de argint) sau organice (de exemplu naftalină, antracen). Contoarele de scintilaţie sînt sensibile faţă de toate tipurile de radiaţii ionizante. Ele sînt mai eficace decît contoarele Geiger-Müller.

Dezintegrarea radioactivă. Studiindu-se proprietăţile radiului s-a observat că în jurul lui se formează două elemente: heliul şi emanaţia, numită şi radon. Masa atomică a radiului este 226, a heliului 4 şi a radonului 222, ceea ce înseamnă că suma maselor atomice ale celor două elemente rezultate este egală cu masa atomică a elementului de la care au provenit.

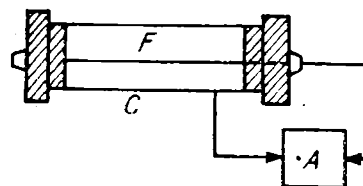


Fig. 38. Schema contorului Geiger-Müller: F – filament; C – cilindru metalic, A – amplificator

Teoria dezintegrării radioactive a fost propusă de *E. Rutherford* şi *F. Soddy* (în 1903). Procesele radioactive se produc ca urmare a dezintegrării atomilor. Esenţa radioactivităţii constă în dezintegrarea spontană a atomilor substanţelor radioactive; în timpul acestei de-

zintegrări, atomii emit radiații diferite și rezultă atomi ai unui element nou, care este diferit din punct de vedere fizic și chimic de elementul inițial.

Atomii formați în urma dezintegrării radioactive pot fi și ei radioactivi, adică se pot dezintegra la rîndul lor în alți atomi, care pot fi și ei radioactivi. În modul acesta, dezintegrarea radioactivă poate continua. Concomitent cu emisia de radiații caracteristice se formează atomi radioactivi din ce în ce mai mici pînă cînd rezultă, ca produs final, un atom stabil. Astfel, prin dezintegrarea radiului rezultă, în final, plumbul (cu masa atomică 206), care este stabil.

Timpul de înjumătățire. Viteza de dezintegrare a elementelor radioactive nu este influențată de temperatură ; ea este aceeași la temperaturile cele mai înalte, ca și la temperatura aerului lichid. Prin aceasta, radioactivitatea se deosebește de reacțiile chimice obișnuite, la care viteza de reacție este influențată de temperatură.

Viteza de dezintegrare radioactivă depinde de numărul de atomi ai elementului radioactiv care se dezintegrează pe secundă ; există o proporționalitate între activitatea radioactivă, durata acestei activități și cantitatea de substanță radioactivă.

Intensitatea totală a radiațiilor emise de un element radioactiv scade permanent. *Intervalul de timp în decursul căruia se dezintegrează în medie jumătate din numărul de atomi instabili se numește timpul (perioada) de înjumătățire a elementului radioactiv respectiv.* El se notează cu $T_{1/2}$.

Viteza cu care atomii (sau nucleele) radioactivi se dezintegrează (adică viteza de emisie de particule α sau β) este direct proporțională cu numărul N de atomi radioactivi prezenți :

$$\frac{-dN}{dt} = \lambda N.$$

Prin integrare expresia devine :

$$N = N_0 e^{-\lambda t},$$

unde N_0 este numărul de atomi prezenți la un moment dat ($t = 0$), N fiind numărul de atomi ce rămîn nedezintegrați după un timp t ; e este baza logaritmilor naturali, iar λ — o constantă caracteristică pentru fiecare element radioactiv, numită *constantă de dezintegrare* (sau *constantă radioactivă*). Ea reprezintă probabilitatea de dezintegrare a unui nucleu, raportată la unitatea de timp. De exemplu, la toriu $\lambda = 1{,}3 \cdot 10^{-18}\ s^{-1}$.

Valoarea $\frac{1}{\lambda} = \tau$ indică intervalul de timp în decursul căruia numărul de nuclee N_0 scade în medie la $N_0/2$; ea reprezintă *viața medie* a atomilor elementului radioactiv.

Timpul de înjumătățire este legat de constanta de dezintegrare λ prin relația :

$$T_{1/2} = 0{,}69315 \frac{1}{\lambda}\text{[1]}.$$

Se observă că $T_{1/2}$ este independent de cantitatea inițială de substanță radioactivă.

Timpul de înjumătățire variază de la milionimi de secundă, în cazul elementelor foarte nestabile, la miliarde ani în cazul elementelor foarte stabile. Astfel, timpul de înjumătățire pentru uraniul-238 este 4 565 000 000 ani, pentru radon 3,825 zile etc.

Serii de dezintegrare. Prin faptul că un element radioactiv se transformă prin dezintegrare într-un alt element radioactiv, din care, la rîndul lui poate rezulta un al treilea element radioactiv, și din acesta un al patrulea etc., se obține un șir întreg de produse de dezintegrare radioactivă. Totalitatea produselor de dezintegrare rezultate dintr-un element radioactiv reprezintă *seria de dezintegrare a elementului respectiv.*

În natură există trei elemente radioactive de la care derivă cîte o serie de dezintegrare : actiniul, toriul și uraniul (fig. 39). În toate aceste serii de dezintegrare radioactivă, produsul final este plumbul. (Mai există încă o serie de dezintegrare radioactivă, începînd cu elementul transuranic 93, neptuniul, produsul final de dezintegrare fiind bismutul.)

Echilibrul radioactiv. Dacă diferitele substanțe radioactive care formează o serie nu sînt separate între ele, ci rămîn împreună, adică fiecare în prezența substanței generatoare (mamă) de la care a provenit, cu timpul se stabilește o anumită stare de echilibru radioactiv cînd substanța generată se dezintegrează cu aceeași viteză cu care a fost generată.

Dacă se notează substanța radioactivă generatoare cu (1) și substanța generată prin dezintegrare cu (2), condiția pentru echilibru radioactiv este :

$$\lambda_1 N_1 = \lambda_2 N_2$$

ținînd seama că $\lambda_1 N_1$, fiind viteza de dezintegrare a substanței radioactive generatoare (1), este totodată și viteza de formare a substanței generate (2), iar $\lambda_2 N_2$ este viteza de dezintegrare a acesteia din urmă.

În general, între constantele de dezintegrare $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \ldots$, ale elementelor componente ale unei serii, și numerele $N_1, N_2, N_3, \ldots$ ale atomilor

---

[1]) Această relație rezultă din expresia :

$$N = N_0 e^{-\lambda t},$$

cînd $t = T_{1/2}$ și $N = \frac{N_0}{2}$, adică :

$$\frac{N_0}{2} = N_0 e^{-\lambda T_{1/2}}$$

de unde $T_{1/2} = \frac{1}{\lambda} \ln 2 = \frac{1}{\lambda} \cdot 0{,}69315.$

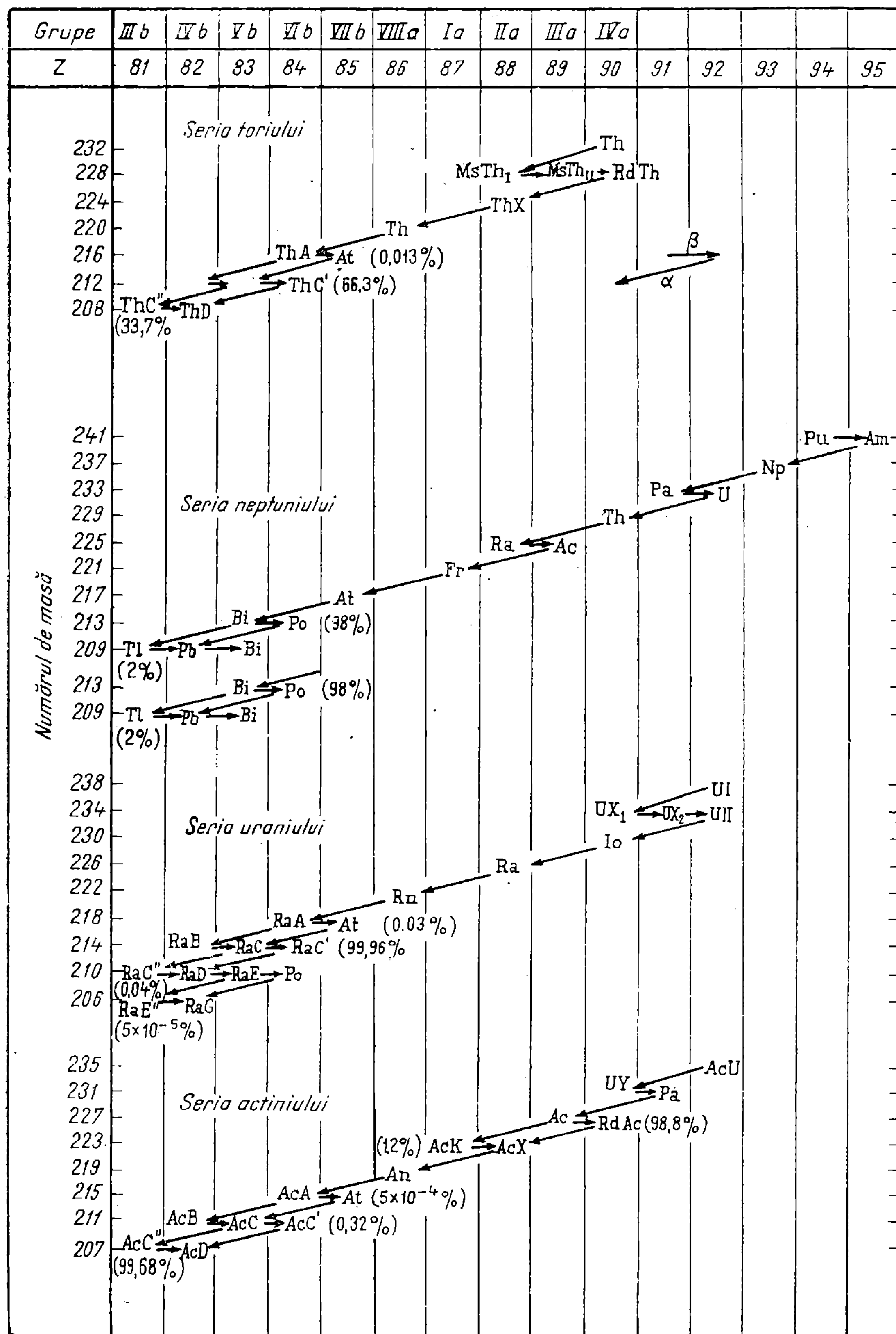


Fig. 39. Seriile transformărilor radioactive ale toriului, neptuniului, uraniului și actiniului.

diferitelor specii radioactive din serie, prezente în sistem la echilibru, se poate stabili relația :

$$\lambda_1 N_1 = \lambda_2 N_2 = \lambda_3 N_3 = \ldots$$

Cantitățile diferitelor substanțe radioactive existente în stare de echilibru radioactiv sînt invers proporționale cu constantele de dezintegrare λ și direct proporționale cu timpurile de înjumătățire respective, $T_{1/2}$. Astfel, ținînd seamă că timpul de înjumătățire al radiului este 1 620 ani, iar al emanației este de 3,825 zile, înseamnă că, la echilibru, substanțele se vor găsi în același raport ca 1 620 ani : 3,825 zile, adică 155 000. Aceasta înseamnă că la 155 000 atomi de radiu există 1 atom de emanație. În mod similar, din raportul dintre timpul de înjumătățire al uraniului ($4,515 \cdot 10^9$ ani) și cel al radiului (1 620 ani) rezultă că 1 000 kg uraniu sînt în echilibru radioactiv cu 0,3 g radiu. Așa se explică de ce mineralele de uraniu nu pot conține o cantitate mai mare de radiu decît aceea indicată de echilibrul radioactiv.

Echilibrele radioactive se stabilesc în anumite intervale de timp. De aceea cunoașterea dezintegrării radioactive a permis calcularea vîrstei pămîntului.

Într-o serie de elemente radioactive în echilibru, cantitatea din fiecare element rămîne constantă. Cantitatea din ultimul element al seriei, care nu mai este radioactiv, crește însă cu o viteză perfect constantă. De aceea, în mineralele de uraniu în care se găsește totdeauna plumb, ca produs final al dezintegrării radioactive, plumbul se acumulează cu o viteză constantă în timp. Deci, din calculul timpului necesar pentru cantitatea de uraniu ca să producă cantitatea de plumb prezentă în același mineral, se poate stabili vîrsta mineralului. Așa s-a stabilit vîrsta de 1 640 milioane ani a unor asemenea minerale. Alte metode de determinare a vîrstei mineralelor se bazează pe raportul heliu-uraniu, respectiv heliu-radiu (1 g uraniu produce anual $1,1 \cdot 10^{-7}$ ml heliu). Această metodă a permis stabilirea vîrstei și a unor meteoriți.

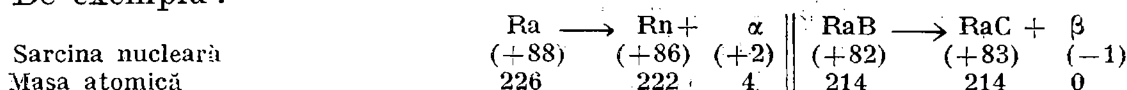
Legea deplasării. Transformările radioactive se produc fie prin emisie de particule α, fie prin emisie de particule β.

Aceste observații au dus la formularea, de către *F. Soddy* și *K. Fajans*, a legii deplasării radioactive :

— *în urma unei emisii de particule α rezultă un element care se găsește situat în sistemul periodic, cu două grupe la stînga față de elementul din care provine*;

— *în urma unei emisii de particule β rezultă un element care se găsește situat în sistemul periodic, cu o grupă la dreapta față de elementul din care provine.*

De exemplu :



	Ra ⟶	Rn +	α	RaB ⟶	RaC +	β
Sarcina nucleară	(+88)	(+86)	(+2)	(+82)	(+83)	(−1)
Masa atomică	226	222	4	214	214	0

Cînd nucleul unei specii radioactive emite o particulă β, adică un electron, sarcina nucleului crește cu o unitate [1]).

[1]) Emisia unui electron din nucleu înseamnă trecerea unui neutron într-un proton (v. „Neutroni").

Legea deplasării, indicînd așezarea produselor de dezintegrare în sistemul periodic, permite și stabilirea maselor atomice ale elementelor rezultate.

Izotopi. Necesitatea de a așeza elementele rezultate prin dezintegrare radioactivă în locurile din sistemul periodic ocupate de elemente cunoscute, cu care se aseamănă din punct de vedere chimic, dar se deosebesc din punctul de vedere al maselor atomice și, uneori, din punctul de vedere al stabilității atomilor, a dus la definirea noțiunii de *izotop*. De exemplu, ioniul, care rezultă din dezintegrarea uraniului și are sarcina nucleară 90, este identic, din punct de vedere chimic, cu elementul 90 din sistemul periodic, toriul; masa lui atomică este însă puțin diferită. Tot așa, radiul A, alt produs de dezintegrare a uraniului, cu sarcina nucleară 84, este identic, din punct de vedere chimic, cu elementul 84, poloniul, însă puțin diferit ca masă atomică.

Descoperirea plumbului în diferite minereuri radioactive a arătat că masa atomică a acestui plumb este diferită după natura minereului. Astfel, plumbul obținut din minereurile de uraniu are masa atomică între 206,01 și 206,08, în timp ce plumbul extras din minereurile de toriu are masa atomică cuprinsă între 207,8 și 207,9.

De asemenea s-a stabilit că plumbul obișnuit cu masa atomică 207,19 este alcătuit din patru specii de plumb cu mase atomice cuprinse între 204 și 208, în anumite proporții (1,5% plumb cu masa izotopică [1]) 204,037, 23,6% plumb cu masa izotopică 206,039, 22,6% plumb cu masa izotopică 207,041 și 52,3% plumb cu masa izotopică 208,042.

Și alte elemente sînt formate din amestecuri, în proporții constante, de atomi cu mase diferite. La oricare din aceste elemente, atomii care formează amestecul au aceeași configurație electronică.

Speciile de atomi care au același număr de electroni, dar mase atomice diferite, se numesc izotopi. Numele vine de la cuvintele grecești *isos topos* care înseamnă în același loc, deoarece ei se găsesc în același loc în sistemul periodic (sub același număr de ordine).

Deoarece nucleele izotopilor conțin același număr de protoni, diferența în masele lor atomice rezultă din numărul diferit de neutroni din nucleu (v. „Structura nucleului atomic"). De aceea, izotopii mai sînt definiți *drept specii nucleare avînd număr egal de protoni, dar număr diferit de neutroni.*

De asemenea, ținînd seamă că numărul de protoni și de neutroni din nucleu formează *numărul de masă*, o altă definiție a izotopilor este : *specii nucleare avînd același număr atomic, dar cu numere de masă diferite.*

Deoarece structura învelișului electronic al atomilor influențează proprietățile chimice ale elementului respectiv, izotopii unui atom avînd aceeași configurație electronică, au aceleași proprietăți chimice. Masa nucleului atomic (adică masa atomică) influențînd proprietățile fizice ale atomului înseamnă că avînd mase atomice diferite, izotopii unui atom au unele proprietăți fizice diferite.

---

[1]) Prin *masa izotopică* se înțelege masa atomului unui izotop.

Fenomenul de izotopie se întîlnește atît la elemente radioactive cît și la elemente stabile. Însă, în timp ce izotopii elementelor stabile se deosebesc numai prin masa atomică, izotopii elementelor radioactive se deosebesc între ei atît prin masa atomică, cît și prin proprietățile radioactive. Astfel, la hidrogen s-au descoperit trei izotopi: izotopul cu numărul de masă 1 și cu masa izotopică 1,008, numit și *protiu* (care se găsește în proporție de 99,985%); cel cu număr de masă 2 și cu masa izotopică 2,015, numit *deuteriu* (care se găsește în proporție de 0,015%); cel cu număr de masă 3 numit *tritiu*, care este nestabil, fiind radioactiv.

Oxigenul este un amestec de trei izotopi: unul cu numărul de masă 16 (în proporție de 99,76%), altul cu numărul de masă 17 (în proporție de 0,04%) și al treilea cu numărul de masă 18 (în proporție de 0,20%[1]).

Uraniul (masa atomică 238,03) este un amestec de trei izotopi: izotopul cu numărul de masă 238 (în proporție de 99,282%), izotopul cu numărul de masă 235 (în proporție de 0,712%) și izotopul cu numărul de masă 234 (în proporție de 0,005%).

Valorile fracționare ale maselor atomice ale multor elemente sînt datorite faptului că elementele respective sînt un amestec de izotopi în diferite proporții, cum și defectului de masă (v. „Energia de legătură a nucleelor atomice").

Cele mai importante caracteristici ale nucleului atomic fiind numărul sarcinilor pozitive, adică numărul de ordine sau numărul atomic, și masa nucleului, exprimată prin numărul de masă (care este aproape egală cu masa atomică), pentru notarea izotopilor, la simbolurile chimice ale elementelor se scrie sus, în stînga, numărul de masă și jos, în stînga, numărul de ordine. De exemplu, $^{1}_{1}H$, $^{2}_{1}H$, $^{3}_{1}H$, sau $^{16}_{8}O$, $^{17}_{8}O$, $^{18}_{8}O$.

Diferența de masă între izotopi este pusă în evidență cel mai bine în cîmp electric și cîmp magnetic. De aceea, pentru determinarea maselor izotopice se folosește mult spectrograful de masă.

În *spectrograful de masă* (fig. 40), un fascicul de ioni cu sarcină pozitivă, provenit dintr-o sursă de ioni (unde atomii din vaporii substanței examinate sînt ionizați prin bombardare cu electroni), trece prin două fante,

---

[1]) Pînă recent, masa atomică a oxigenului, determinată pe cale chimică, a fost considerată 16,000, iar a 1/16 parte din această masă, ca unitate de masă atomică. Cînd însă, pe baza determinărilor cu spectrograful de masă, s-a stabilit că oxigenul este un element mixt, s-a decis să se raporteze masele atomice la izotopul ^{16}O, care este mai abundent în oxigenul obișnuit. Ca urmare, pe lîngă *scara de mase atomice chimice*, obișnuită, s-a mai introdus o *scară de mase atomice fizice*, unitatea de masă atomică fiind 1/16 parte din masa izotopului ^{16}O = 16,000 000. Rezultă că 1 amu în scara de mase atomice chimice era de 1,000275 ori mai mare decît 1 amu în scara de mase atomice fizice. (În scara de mase atomice fizice oxigenul obișnuit avea masa atomică 16,00440.)

Pentru a evita două serii de mase atomice și ținînd seama că masa izotopului ^{12}C se poate stabili cu precizie mai mare decît masa izotopului ^{16}O, s-a introdus scara de mase atomice unică raportată la izotopul ^{12}C = 12,000 000; deci, ca unitatea de masă atomică este considerată în prezent 1/12 din masa atomică a izotopului ^{12}C (v. tabela de mase atomice).

Această nouă bază de mase atomice prezintă avantajul că valorile maselor pot fi stabilite cu aceeași exactitate ca și pe baza ^{16}O = 16; de asemenea, valorile maselor atomice sînt modificate în mod cu totul neesențial.

după care este supus acțiunilor unui cîmp electric și unui cîmp magnetic, astfel încît deplasările produse de cele două cîmpuri sînt compensate exact. În modul acesta, ionii capătă aceeași viteză, deși au mase diferite. Trecînd prin cîmp magnetic, ei sînt deviați diferit după masa lor. Ca urmare, toți ionii de o anumită specie izotopică vor impresiona o placă fotografică în același loc, producînd o linie definită. Dacă fasciculul este format din particule cu mase diferite, pe placă vor apărea o serie de linii, fiecare corespunzînd particulelor de o anumită masă. Fotogramele obținute se aseamănă oarecum cu fotografiile de spectre ; de aceea au fost numite *spectre de mase*.

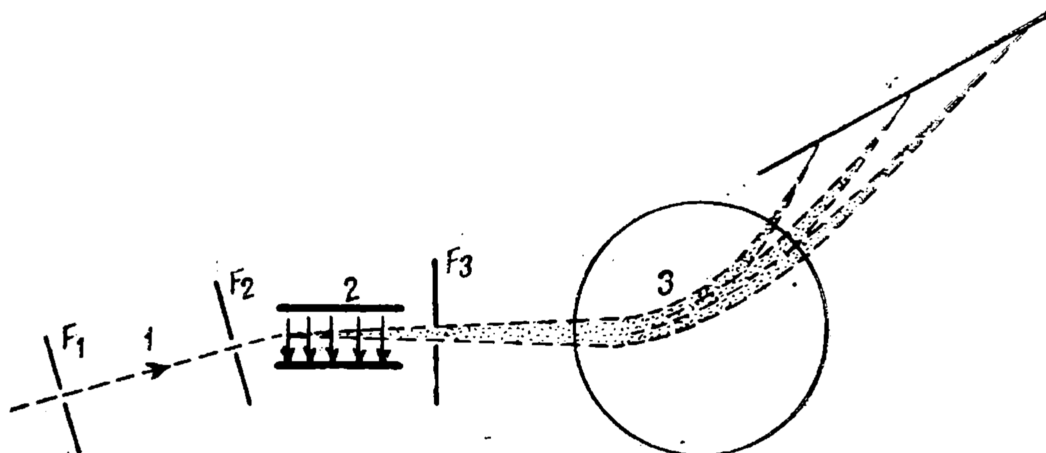


Fig. 40. Principiul spectrografului de masă :
1 — fascicul ionic ; *2* — cîmp electric ; *3* — cîmp magnetic ; *4* — placă fotografică.

Spectograful de masă a fost mult perfecționat în ultimii ani. Pentru măsurători de abundență a izotopilor se folosesc spectrometre de masă, în care razele sînt detectate și măsurate electric.

În afară de metoda cu spectrografe de masă din ce în ce mai perfecționate, se mai folosesc ca alte metode de separare izotopilor : difuziunea gazelor prin pereți poroși, termodifuziunea prin pereți verticali cald-rece, distilarea fracționată, centrifugarea, schimburi chimice etc.

Descoperirea izotopilor a ridicat problema dacă izotopii trebuie să fie considerați ca elemente diferite sau ca un singur element. Din cauza identității proprietăților chimice ale izotopilor și a dificultății separării lor s-a stabilit ca un element chimic să fie caracterizat de numărul de ordine al atomilor. Deci un element poate fi format din atomi cu același număr de masă (atomi identici) sau din atomi cu numere de masă diferite (izotopi). Elementele alcătuite din atomi cu aceeași masă se numesc *elemente pure* sau *unitare*, cele formate dintr-un amestec de izotopi se numesc *elemente mixte*. De exemplu, vanadiul, manganul, cobaltul sînt elemente unitare, iar clorul, potasiul, carbonul, calciul, staniul sînt elemente mixte.

Izobari. Cercetîndu-se compoziția diferitelor elemente mixte s-a constatat că unele elemente conțin cîte un izotop cu aceeași masă, dar cu sarcina nucleului diferită. De exemplu, argonul, potasiul și calciul au printre

izotopii lor cîte un izotop cu masa atomică 40 : $^{40}_{19}K$, $^{40}_{18}Ar$, $^{40}_{20}Ca$. Acești izotopi au însă configurații electronice diferite și, prin urmare, proprietăți chimice diferite.

Atomii cu mase atomice identice, dar cu proprietăți chimice diferite, și care aparțin deci unor elemente diferite, se numesc izobari (cuvîntul derivă de la *isos baros* care înseamnă în lb. greacă aceeași greutate).

O specie atomică caracterizată prin compoziția nucleului ei, adică prin numărul de neutroni și protoni conținuți, se numește în mod general *nuclid*. Astfel radiul B și radiul C sînt *nuclizi izobarici*, pe cînd radiul A și radiul C′ sînt *nuclizi izotopici*.

CHIMIA NUCLEARĂ

Protoni. Descoperirea fenomenelor radioactive, stabilirea faptului că particulele α sînt nuclee de heliu, constatarea că prin dezintegrare radioactivă radiul se transformă în emanație (radon) și, mai departe, în alte substanțe radioactive, au arătat că nucleele atomilor sînt formații complexe care conțin particule structurale.

Studiul structurii complexe a nucleului atomic a făcut un pas mare cînd, prin ciocnirea cu particule α, de mare viteză, s-a reușit transformarea unor atomi stabili în atomi ai altor elemente.

Această primă reacție nucleară a fost realizată, în 1919, de către Rutherford și colaboratorii lui. Ei au folosit un dispozitiv alcătuit dintr-un recipient metalic în mijlocul căruia era așezată, pe un suport, o substanță radioactivă (RaC) emițătoare de radiații α. Într-un perete lateral era prevăzut un ecran luminescent (fig. 41).

În prezența aerului nu s-a observat nici un fenomen deosebit ; cînd însă aerul din recipient a fost înlocuit cu azot pur, au apărut scintilații pe ecran, fenomen ce părea curios, deoarece particulele α au un parcurs mai mic decît distanța de la sursa radioactivă pînă la ecran.

Cercetînd compoziția gazului din recipient, Rutherford a constatat, pe lîngă azot, prezența oxigenului, cum și a unor particule cu sarcină pozitivă, dovedite a fi nuclee de hidrogen (protoni), care produc scintilațiile pe ecran. El a explicat formarea oxigenului și a protonilor ca o consecință a ciocnirii particulelor α cu nucleele atomilor de azot, cînd se produce o expulzare de protoni, iar nucleele de azot devin nuclee de oxigen.

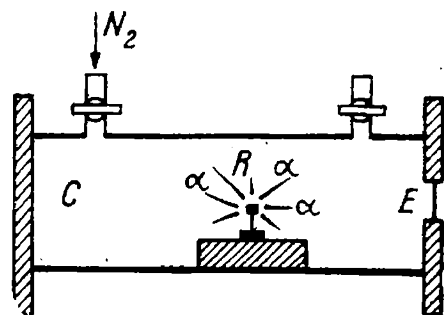
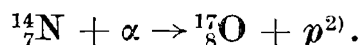


Fig. 41. Schema dispozitivului lui Rutherford pentru observarea dezintegrării nucleelor atomice : *C* – cameră cu azot ; *R* – substanța radioactivă ; *E* – ecran luminescent.

Într-adevăr, încorporînd o particulă α (^4_2He), nucleul atomului de azot cîștigă două sarcini pozitive, din care pierde una prin expulzarea unui proton (^1_1H) ; deci numărul lui atomic se mărește cu o unitate ($7 + 2 - 1 = 8$). Totodată, masa lui crește cu patru

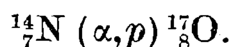
unităţi de masă atomică, din care pierde una[1]; deci numărul lui de masă se măreşte cu trei unităţi de masă atomică $(14 + 4 - 1 = 17)$. Nucleul rezultat este al unui element cu număr atomic 8 şi masă atomică 17, adică al unui izotop de oxigen. Reacţia nucleară care se produce este :



$$^{14}_{7}\mathrm{N} + \alpha \rightarrow {}^{17}_{8}\mathrm{O} + p^{2)}.$$

Fiecare simbol reprezintă nucleul elementului respectiv; numărul atomic se scrie jos, la stînga, şi numărul de masă sus, la stînga simbolului. Ca urmare, suma numerelor de masă, ca şi aceea a sarcinilor pozitive, trebuie să fie egală în ambele părţi ale ecuaţiei de dezintegrare.

Pentru scrierea reacţiilor nucleare se poate folosi şi o notaţie prescurtată, conform căreia, între simbolul nucleului iniţial şi cel al nucleului rezultat se introduce o paranteză în care se scrie întîi simbolul particulei sau radiaţiei incidente şi apoi acela al particulei sau radiaţiei emise. De exemplu :



$$^{14}_{7}\mathrm{N}\ (\alpha,p)\ ^{17}_{8}\mathrm{O}.$$

Obţinerea oxigenului din azot în urma bombardării acestuia cu particule α, proces care poate fi considerat o adevărată *transmutaţie a elementelor*, reprezintă prima observare a unei transformări artificiale a atomului. Spre deosebire de procesele radioactive, unde atomii se dezintegrează spontan, în cazul de faţă transformarea unui nucleu atomic şi, prin aceasta, transformarea unui element chimic în altul, se face pe cale experimentală, dirijat.

După reuşita acestei experienţe, care a dovedit prezenţa protonilor în nucleul atomic, *E. Rutherford* şi *J. Chadwick* au început să bombardeze cu particule α de viteză mare şi alte elemente (între bor şi potasiu) şi au observat că se pot expulza protoni din nucleul acestora (cu excepţia unor elemente cu nucleul foarte stabil ca : oxigen, carbon).

Nucleele elementelor mai grele (cum sînt Ti, V, Cr, Ni etc.) avînd mulţi protoni, deci multe sarcini pozitive, au mare putere de respingere pentru particulele α. De aceea, pentru a fi posibilă expulzarea de protoni din asemenea nuclee, trebuie să se imprime particulelor α, printr-un mijloc oarecare, o viteză de pătrundere deosebit de mare.

Neutroni. În 1920, Rutherford a sugerat ideea existenţei unor particule numite de el *neutroni*, care nu au sarcină electrică şi a căror masă este aproape egală cu unitatea; existenţa lor însă nu a fost evidenţiată pe cale experimentală timp de mulţi ani.

În 1930, *W. Bothe* şi *H. Becker* au observat că dacă se supun acţiunii radiaţiilor α unele metale sau nemetale cu masă atomică mică, cum sînt beriliul sau borul, acestea emit radiaţii cu putere de pătrundere mai mare decît a razelor γ, capabile să străbată plăci groase de plumb. Ulterior,

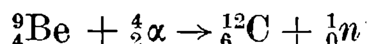
---

1) Protonul are masa 1,00757 amu, iar particula α are masa 4,00279 amu.

2) În reacţii nucleare, protonul poate fi notat şi cu $^{1}_{1}p$ sau p, în afară de $^{1}_{1}\mathrm{H}$, după cum helionul poate fi notat şi cu $^{4}_{2}\alpha$ sau α, în afară de $^{4}_{2}\mathrm{He}$.

Chadwick a constatat că aceste radiații sînt formate din particule cu masă practic identică cu a protonilor, însă fără sarcină electrică care, în consecință, sînt *neutronii* postulați de Rutherford.

La bombardarea beriliului cu particule α, o dată cu expulzarea neutronilor, nucleul de beriliu se transformă într-un nucleu de carbon :

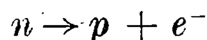


$$^{9}_{4}\mathrm{Be} + ^{4}_{2}\alpha \rightarrow ^{12}_{6}\mathrm{C} + ^{1}_{0}n$$

Neutronii avînd masa apropiată de unitate [1]) și fiind fără sarcină electrică, se notează $^{1}_{0}n$.

Neavînd sarcină electrică, neutronii pot străbate învelișurile de electroni ale atomilor și nu smulg electronii din orbite, adică nu au acțiune ionizantă ; de asemenea, ei nu sînt supuși atracției sau respingerii în cîmpuri electrice sau magnetice. Așa se explică puterea mare de pătrundere a neutronilor. Numai atunci cînd se lovesc de nucleul unui atom, cum ar fi nucleul atomului de hidrogen, ei pot fi opriți.

Cu toată absența sarcinii, neutronul are un moment magnetic. Masa neutronului (1,00895) este superioară sumei maselor protonului (1,00757) și a electronului (0,00055). De aceea, neutronul prezintă o oarecare instabilitate. Experiența a demonstrat în adevăr că neutronul se disociază spontan :



$$n \rightarrow p + e^{-}$$

Se presupune că neutronul, deși ca întreg este neutru, are un miez încărcat slab negativ, înconjurat de un nor, avînd spre interior sarcină slab negativă, iar spre exterior sarcină slab pozitivă.

Întrucît neutronii sînt expulzați din nucleul atomic la bombardarea acestuia cu particule α, înseamnă că ei, ca și protonii, sînt particule constituente ale nucleului.

Pozitroni. După descoperirea protonilor și a neutronilor s-a tras concluzia că nucleul atomic este format din protoni și neutroni. S-a observat, însă, că la unele transmutații atomice, mai apare un alt tip de radiații, și anume radiații de *pozitroni*. Aceste particule sînt foarte mobile, au masa identică cu a electronului, însă au sarcina electrică pozitivă [2]). De aceea, uneori, se numesc *electroni pozitivi*. Notația lor în chimia nucleară este $^{0}_{+1}e$ sau e^{+} sau β^{+}, spre a-i deosebi de electroni[3]) $^{0}_{-1}e$ sau e^{-} sau β^{-} .

Pozitronii au fost descoperiți în 1932, de către *C. D. Anderson*, în razele cosmice. Ei pot fi obținuți însă și pe alte căi, de exemplu prin acțiunea unor radiații cu mare putere de pătrundere, cum sînt razele γ, asupra unor metale. Viața pozitronilor este foarte scurtă (de ordinul

---

[1]) Neutronul are masa 1,00895 amu.

[2]) Pozitronii nu trebuie confundați cu razele pozitive (p^{+}) numite și *raze canal*, care sînt formate din ionii pozitivi rămași din atomii de gaze ionizate.

[3]) Pentru a diferenția radiațiile de electroni de radiațiile de pozitroni, se vorbește de radiații β^{-}, respectiv radiații β^{+}. În cazul substanțelor radioactive naturale, prin radiații β se înțeleg de obicei radiații β^{-}.

10^{-8} s) deoarece ciocnindu-se în drumul lor cu electroni, se anihilează transformîndu-se în doi fotoni:

$$e^+ + e^- = 2\gamma.$$

Această reacţie se poate produce şi invers, şi anume din două radiaţii γ poate rezulta o pereche de particule e^+ şi e^-, particule care nu au masă de repaus şi a căror energie este aproximativ egală cu 0,51 MeV.

Pozitronii au mare importanţă în transformările nucleare; ei apar mai ales în reacţiile de radioactivitate provocată artificial.

Neutrino. Pentru a explica de ce particulele β^- emise de un anumit tip de nuclee au energii diferite, *W. Pauli* a presupus în 1931 că, o dată cu fiecare electron, se emite şi o particulă fără sarcină, cu masa de repaus zero, pe care *E. Fermi* a numit-o ulterior *neutrino* (în limba italiană = neutron mic); ea se notează cu ν. Neutrino şi electronii sînt emişi simultan în cursul transformărilor radioactive; ei se găsesc de asemenea printre produsele de dezintegrare a mezonilor.

Mezoni. În 1935, *H. Yukawa*, studiind stabilitatea nucleului atomic, a enunţat ideea existenţei unor particule cu sarcină pozitivă sau negativă, a căror masă este intermediară între aceea a electronului şi a protonului, şi care au fost numite *mezoni*. Ulterior, aceste particule au fost descoperite şi în razele cosmice. Mezonii se pot obţine în laborator prin acţiunea unor particule cu energie foarte mare asupra atomilor diferitelor elemente. Formarea lor este datorită interacţiunilor de schimb şi combinărilor particulelor elementare.

După masa lor, se deosebesc trei grupe de mezoni: 1) mezonii *L*, care au masă mică; 2) mezonii *K*, a căror masă este intermediară între masele mezonilor *L* şi masa protonului; 3) mezonii *H* sau hiperonii, a căror masă este cuprinsă între masa protonului şi masa deuteronului.

Dintre *mezonii L*, mai importanţi sînt mezonii μ şi mezonii π.

Mezonii μ (miuonii) au aceeaşi sarcină cu pozitronul, respectiv electronul, dar masa 207 m_e[1]). Perioada lor de existenţă este foarte scurtă ($2{,}1 \cdot 10^{-6}$ s). Ei se descompun într-un pozitron, respectiv electron, şi doi neutrino:

$$\mu^+ \to e^+ + 2\nu + 105 \text{ MeV}$$ [2])

$$\mu^- \to e^- + 2\nu + 105 \text{ MeV}.$$

Mezonii π (pionii) au sarcină pozitivă, negativă sau nulă. Mezonii cu sarcină au masa de 273 m_e, deci mai mare decît a mezonilor μ, iar perioada de existenţă mai scurtă ($2{,}5 \cdot 10^{-8}$ s). Ei se dezintegrează într-un mezon μ cu sarcină de acelaşi semn şi un neutrino:

$$\pi^+ \to \mu^+ + \nu + 34 \text{ MeV}.$$

$$\pi^- \to \mu^- + \nu + 34 \text{ MeV}.$$

Mezonii neutri, π^0, au masa de 264 m_e şi o perioadă de existenţă extrem de scurtă (10^{-14} s); ei se dezintegrează spontan în doi fotoni:

$$\pi^0 \to 2\gamma + 135 \text{ MeV}.$$

---

1) m_e = masa electronului.

2) 1 MeV = 1 megaelectron-volt = 1 milion electron-volţi.

Mezonii π intervin în legăturile dintre particulele elementare în nucleele atomilor, asigurînd stabilitatea nucleului atomic.

Mezonii K au masa de circa 1 000 m_e. Sarcina lor este pozitivă, negativă sau nulă. Viața acestor mezoni grei este de ordinul a 10^{-8} s.

Mezonii H sau *hiperonii* au masele cuprinse între 2180 și 2 600 m_e; deci sînt particule grele. Perioada lor de existență este puțin mai mică decît aceea a mezonilor K (de ordinul 10^{-10} s).

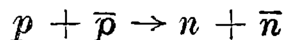
În mecanica cuantică fiecare microparticulă are proprietăți ondulatorii, deci i se asociază funcții de undă corespunzătoare.

Antiparticule. Tratarea problemelor cu ajutorul metodelor cuantice conduce la ecuații, prin a căror soluționare se obțin valori atît pozitive cît și negative. În cazul electronului s-a demonstrat că valorilor negative le corespunde electronul, iar valorilor pozitive le corespunde pozitronul. Descoperirea pozitronilor în razele cosmice a confirmat valabilitatea prevederilor teoretice.

S-a ajuns la concluzia că toate rezultatele teoriei pot fi deduse din principiul simetriei de sarcină, adică pentru fiecare particulă cu masă m, spin 1/2, sarcină e și moment magnetic μ, există o „antiparticulă", care are masa m și spinul 1/2, dar sarcina $-e$ și momentul magnetic $-\mu$. Acest principiu nu este valabil însă numai pentru particulele care au sarcină, ci se extinde asupra tuturor particulelor elementare. După cum există protoni, neutroni etc., trebuie să existe și antiprotoni, antineutroni, antineutrini etc., cu proprietăți bine definite : masa egală cu masa particulelor respective, spinul trebuie să coincidă cu spinul particulelor, sarcina egală și de semn contrar cu cea a particulelor, iar momentul magnetic cu semn opus momentului magnetic al particulelor.

Prevederile teoretice ale lui *P. Dirac* cu privire la existența antiparticulelor au fost confirmate experimental. Astfel, plăcile fotografice expuse razelor cosmice la înălțimi foarte mari au dat indicații asupra existenței efemere a antiprotonilor în aceste raze. Prin interacțiunea lor cu protoni rezultă radiații γ, cu energie foarte mare. În 1955, *E. Segré* a reușit să obțină antiprotoni pe cale artificială îndreptînd protoni accelerați cu o energie de peste 5,6 miliarde eV (v. „Acceleratori de particule") asupra unei plăci de cupru. În urma ciocnirii protonilor cu nuclee de cupru au apărut diferite particule, printre care s-au identificat și antiprotoni.

Antiprotonul are masa egală cu a protonului și sarcina de semn opus. El este o particulă stabilă. Cînd un proton se ciocnește cu un antiproton există probabilitatea de neutralizare a sarcinilor electrice ale celor două particule, adică o *reacție de transfer de sarcină*; în acest caz rezultă un neutron și un antineutron :



$$p + \overline{p} \rightarrow n + \overline{n}$$

De obicei, însă, la ciocnire, protonul și antiprotonul se anihilează transformîndu-se în alte forme de substanță ; la început rezultă mezoni π (pioni). Mezonii π^- sînt antiparticulele mezonilor π^+.

Astăzi se cunosc peste 30 particule și antiparticule ; unele alcătuiesc substanța și antisubstanța, altele au rol ca material de legătură, iar restul

participă într-un mod sau altul la procesele de transformare reciprocă a unor particule.

Neutrino-ul, electronul și mezonul μ^- împreună cu antiparticulele lor se numesc *leptoni*, adică particule ușoare; mezonii K și hiperonii se numesc *particule stranii* datorită comportării lor ciudate; protonul și neutronul se mai numesc *nucleoni*. Caracteristica esențială a particulelor elementare este spinul lor, exprimat în $h/2\pi$.

În tabela 5 sînt prezentate 30 particule elementare cu indicația unora din caracteristicile lor.

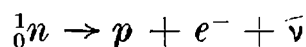
Tabela 5

Caracteristicile unor particule elementare

Clasa de particule	Simbolul particulei	Simbolul antiparticulei	Spinul	Masa m_e	Viața medie s
Foton	γ	γ	1	0	Stabil
Leptoni	ν	$\bar{\nu}$	1/2	0	Idem
	e^-	e^+	1/2	1	Idem
	μ^-	μ^+	1/2	206,8	$2{,}2 \cdot 10^{-6}$
Mezoni	π^0	π^0	0	264,2	$1{,}9 \cdot 10^{-16}$
	π^+	π^-	0	273,2	$2{,}5 \cdot 10^{-8}$
	K^+	K^-	0	966,6	$1{,}2 \cdot 10^{-8}$
	K^0	$\bar{K}^0$	0	974,2	$1{,}0 \cdot 10^{-10}$
Nucleoni	p	$\tilde{p}$	1/2	1 836,1	Stabil
	n	$\tilde{n}$	1/2	1 838,6	$1{,}01 \cdot 10^3$
Hiperoni	Λ^0	Λ^0	1/2	2 182,8	$2{,}5 \cdot 10^{-10}$
	Σ^+	$\bar{\Sigma}^+$	1/2	2 327,7	$0{,}8 \cdot 10^{-10}$
	Σ^0	$\bar{\Sigma}^0$	1/2	2 331,8	$<10^{-11}$
	Σ^-	$\bar{\Sigma}^-$	1/2	2 340,6	$1{,}6 \cdot 10^{-10}$
	Ξ^0	$\bar{\Xi}^0$	1/2	2 566	$\approx 1{,}5 \cdot 10^{-10}$
	Ξ^-	$\bar{\Xi}^-$	1/2	2 580,2	$1{,}3 \cdot 10^{-10}$

Se observă că dintre toate particulele numai fotonul (γ) și mezonii π^0 nu au antiparticulă.

S-au mai identificat și alte antiparticule, ca de exemplu antineutrino $\bar{\nu}$, a cărei existență a fost prevăzută din noțiunea de *simetrie de sarcină* a particulelor elementare. Astfel, prin dezintegrare β^- a unui neutron, pe lîngă un proton și un electron, apare și un antineutrino:



$$^1_0n \rightarrow p + e^- + \bar{\nu}$$

Ca urmare a existenței antiparticulelor s-a format și termenul de *antimaterie*. Dar aceasta nu înseamnă că în afară de lumea materială ar putea exista și o altă lume nematerială. Antimateria trebuie înțeleasă numai ca o formă specială a existenței materiei, necunoscută încă pînă astăzi.

Structura nucleului atomic. Cu excepţia hidrogenului, nucleele tuturor atomilor sînt alcătuite din protoni şi neutroni. Nucleul atomului de hidrogen, cu numărul de masă 1, este format numai dintr-un singur proton (a cărui sarcină pozitivă egalează sarcina negativă a unicului electron al atomului). Deuteriul, izotopul hidrogenului, cu numărul de masă 2, are însă nucleul format dintr-un proton şi un neutron, ^2_1D (fig. 42).

Elementul	Hidrogen		Heliu		Litiu		Beriliu
Simbolul	^1_1H	^2_1D	^3_2He	^4_2He	^6_3Li	^7_3Li	^9_4Be
Masa	1	2	3	4	6	7	9
Sarcina	+		+ +		+ + +		+ + + +

Fig. 42. Schema structurii nucleelor atomilor unor elemente.

În nucleul de heliu se găsesc 2 protoni şi 2 neutroni, ceea ce explică sarcina + 2 şi masa 4 a acestui nucleu, ^4_2He. (Există un izotop al heliului al cărui nucleu conţine un singur neutron, ^3_2He.)

Nucleul atomului de litiu este format din 3 protoni şi 4 neutroni, ^7_3Li. Cu cît masa atomică a elementelor este mai mare, cu atît numărul neutronilor din nucleu creşte, depăşind cu mult numărul protonilor. Aşa de exemplu, bromul are 35 protoni şi 45 neutroni, iar uraniul are 92 protoni şi 146 neutroni. Ca urmare, masa nucleului este egală cu suma maselor protonilor şi neutronilor. Atît protonul cît şi neutronul avînd masa practic egală cu 1, se poate scrie următoarea relaţie între numărul de masă al atomului (A), sarcina nucleului (Z) şi numărul de neutroni din nucleu (N) :

$$A = Z + N.$$

De exemplu, pentru următoarele elemente relaţia de mai sus este :

Elementul	Numărul de masă	Sarcina nucleului	Număru! de neutroni
	A	$= Z$	$+ N$
H	1	1	0
He	4	2	2
Br	80	35	45
Ag	107	47	60
U	238	92	146

Izotopii unui element avînd aceeaşi sarcină nucleară, dar mase atomice diferite, conţin în nucleul lor un număr egal de protoni, însă un număr

diferit de neutroni. De exemplu, izotopii oxigenului conţin în nucleu 8 protoni şi 8, respectiv 9 sau 10 neutroni.

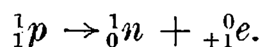
Modelul protono-neutronic al nucleului atomic a fost confirmat de numeroase experienţe.

Apariţia, în cursul transmutaţiilor nucleare, a pozitronilor şi a electronilor, cum şi a altor particule, dovedeşte că în nucleu au loc transformări de particule. Astfel, emisia unui electron înseamnă că un neutron din nucleu s-a transformat într-un proton :



$$ {}_0^1n \rightarrow {}_1^1p + {}_{-1}^{0}e. $$

Emisia unui pozitron înseamnă că un proton s-a transformat într-un neutron :



$$ {}_1^1p \rightarrow {}_0^1n + {}_{+1}^{0}e. $$

Protonul şi neutronul, după cum a enunţat *W. Heisenberg* (1932), pot fi considerate ca stări cuantice diferite ale uneia şi aceleiaşi particule, nucleonul. Cînd nucleonul are sarcina 1, el este proton ; cînd are sarcina nulă, el este neutron.

Energia de legătură a nucleelor atomice. Faptul că în nucleu există protoni, care sînt particule cu sarcină pozitivă, dovedeşte că, în afară de forţele de respingere electrostatice obişnuite între particule cu aceleaşi sarcini, în nucleu trebuie să mai acţioneze forţe speciale de atracţie între particule. Aceste forţe de atracţie, numite *forţe nucleare*, întrec forţele de respingere şi astfel asigură stabilitatea nucleului. Ele nu sînt de natura forţelor electrostatice şi nici de natura forţei de gravitaţie, ci de o natură deosebită.

Principala particularitate a forţelor nucleare este raza lor de acţiune foarte mică : aceste forţe sînt foarte mari pe distanţe scurte, dar dispar la distanţe mai mari de 1,4 fermi [1]).

Altă particularitate a forţelor nucleare este independenţa acţiunii lor de sarcina particulei ; aceasta înseamnă că între doi protoni acţionează aceleaşi forţe nucleare ca şi între doi neutroni. Fizicianul *I. Tamm* a încercat să descrie forţele nucleare ca forţe de schimb. După mecanica cuantică, două particule sînt legate între ele cu ajutorul a unei a treia particule cu care interacţionează continuu. În 1935, *H. Yukawa* a precizat că interacţiunile nucleare se realizează prin intermediul unor particule cu masă mai mare, şi anume mezoni. Ideea esenţială a teoriei lui Yukawa este că, după cum atomii şi moleculele trec dintr-o stare cuantică în alta prin emisie sau absorbţie de fotoni, tot aşa şi nucleonii pot schimba energia prin emisie sau absorbţie a unei „cuante", avînd masa de repaus superioară celeia a electronului. Astăzi se admite că interacţiunile nucleare se efectuează prin intermediul mezonilor π.

În concluzie, se poate considera ca la distanţe între nucleoni relativ mari (0,7 — 1,5 fermi), forţele nucleare pot fi explicate prin teoria *forţelor de*

---

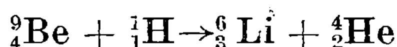
[1]) 1 fermi = 10^{-15} cm.

schimb a lui Yukawa. La distanțe mici între centrele nucleonilor (0,4—0,6 fermi), cînd acționează forțele de respingere foarte mari între aceștia, natura unor asemenea forțe de respingere nu este încă bine cunoscută.

Energia necesară pentru a învinge forțele nucleare, adică pentru a desface nucleul în particulele sale componente, se numește energia de legătură a nucleului.

Energia de legătură se poate măsura și prin energia care se dezvoltă la formarea unui nucleu din protoni și neutroni; ea este rezultatul transformărilor reciproce continue ale protonilor și neutronilor. Energia de legătură caracterizează stabilitatea nucleului; cu cît energia dezvoltată este mai mare, cu atît nucleul format este mai stabil.

În comparație cu energia de legătură a atomilor în molecule, energia de legătură a particulelor elementare în nucleu este de multe milioane de ori mai mare. Astfel, la formarea unei molecule-gram de apă se dezvoltă 68 kcal; dar cînd, prin bombardarea cu protoni a beriliului se produce un izotop al litiului și heliu:



$$^{9}_{4}Be + ^{1}_{1}H \rightarrow ^{6}_{3}Li + ^{4}_{2}He$$

se dezvoltă o energie corespunzătoare a 49,1 milioane kcal pentru un atom-gram de beriliu transformat.

Pentru a înțelege fenomenele care se produc în nucleele atomice și degajarea de energii trebuie avută în vedere legătura între masă și energie. După cum rezultă din relația lui Einstein:

$$E = mc^2,$$

există o interdependență între masă și energie; la orice modificare a masei corespunde o modificare a energiei. Așa, de exemplu, s-a constatat că masa atomică a heliului, 4,0026, nu este egală cu suma maselor a doi protoni și doi neutroni, care formează nucleul: $(2 \cdot 1{,}00757) + (2 \cdot 1{,}00895) = 4{,}03304$.

Diferența de $4{,}03304 - 4{,}0026 = 0{,}0304$ amu reprezintă micșorarea masei nucleului și se numește *defect de masă*. Acesta caracterizează energia de legătură a nucleului atomic, echivalentă cu energia eliberată la formarea nucleului.

De exemplu, în cazul nucleului de heliu, energia de legătură este:

$$E = 0{,}0304 \cdot (3 \cdot 10^{10})^2 = 0{,}275 \cdot 10^{20} \text{ erg/atom-gram.}$$

Această cantitate enormă de energie, echivalentă cu $6{,}6 \cdot 10^{11}$ cal[1] ar trebui dată fiecărui atom-gram de heliu (4,0026g), pentru ca nucleele de heliu să se poată dezintegra în protoni și neutroni.

În mod corespunzător s-a calculat și pentru alte elemente defectul de masă al nucleelor lor, și din acestea, energiile de legătură.

Concordanța perfectă dintre pierderea de masă calculată și cea măsurată confirmă relația lui Einstein; totodată dovedește că legea conservării masei este valabilă și pentru reacțiile nucleare.

[1]) Ceea ce reprezintă aproximativ energia care s-ar obține prin arderea a opt vagoane de huilă.

Deşi valoarea exactă a energiei de legătură depinde de valenţă, respectiv de numărul de protoni şi neutroni conţinuţi, ea este de ordinul 8 MeV pentru un nucleon.

Energia de legătură este emisă din nucleu sub forma de cuante γ, adică fotoni. Aceştia, transportînd energie din nucleu, transportă şi o masă egală cu raportul E/c^2. Ca urmare, masa nucleului devine mai mică decît suma maselor nucleonilor componenţi.

Diferenţa între masa unui nucleu observată şi cea calculată prin însumarea maselor particulelor elementare constitutive formează *efectul de îngrămădire* (sau *de condensare*), iar raportul dintre defectul de masă şi numărul de masă reprezintă *fracţiunea de îngrămădire* (sau *de condensare*).

RADIOACTIVITATEA ARTIFICIALĂ

În timpul dezintegrării, elementele radioactive expulzează fie particule α (dezintegrare α), fie electroni (dezintegrare β). Prin urmare, în procesele radioactive, atomii se dezintegrează de la sine.

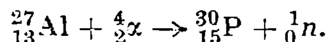
Experienţe şi observaţii făcute de Rutherford şi alţii au arătat că dezintegrarea atomilor se poate produce şi pe cale artificială. Astfel, se ştie, că prin bombardarea azotului cu particule α rezultă protoni şi izotopul $^{17}_{8}O$:



$$^{14}_{7}N + ^{4}_{2}\alpha \rightarrow ^{17}_{8}O + ^{1}_{1}p.$$

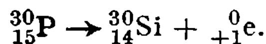
Prin urmare, ca şi în cazul substanţelor radioactive naturale, are loc o transformare a nucleului atomic, transformare care însă este provocată de ciocnirea nucleului respectiv cu particule α.

Reacţii cu particule α. Studiind acţiunea particulelor α asupra unor substanţe ca : bor, magneziu, aluminiu, soţii *F.* şi *I. Joliot-Curie* au descoperit, în 1934, că, de exemplu, în cazul aluminiului, se emit neutroni şi se formează un izotop al fosforului :



$$^{27}_{13}Al + ^{4}_{2}\alpha \rightarrow ^{30}_{15}P + ^{1}_{0}n.$$

Acesta nu este însă stabil : el se dezintegrează de la sine (are un timp de înjumătăţire de 3 min 15 s), emiţînd pozitroni şi formînd un izotop stabil de siliciu :



$$^{30}_{15}P \rightarrow ^{30}_{14}Si + ^{0}_{+1}e.$$

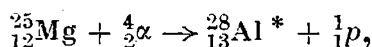
Prin urmare, izotopul $^{30}_{15}P$ are proprietăţi radioactive.

Această experienţă a arătat că prin bombardarea cu particule α a unor elemente se obţin, pe cale artificială, elemente (izotopi) cu proprietăţi radioactive. Fenomenul a fost numit *radioactivitate indusă* sau *artificială* şi reprezintă una din cele mai mari descoperiri ale secolului nostru.

F. şi I. Joliot-Curie au numit elementele cu proprietăţi radioactive, obţinute prin radioactivitate artificială, *radioelemente*, spre a le deosebi de

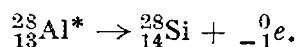
elementele cu radioactivitate naturală, adică *elementele radioactive*. Izotopii radioelementelor se notează cu o steluță; de exemplu $^{27}_{14}Si^{*}$

Cînd magneziul este bombardat cu particule α se expulzează protoni și rezultă un izotop radioactiv al aluminiului:



$$^{25}_{12}Mg + ^{4}_{2}\alpha \rightarrow ^{28}_{13}Al^{*} + ^{1}_{1}p,$$

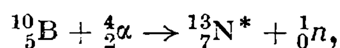
care se transformă imediat, prin emisie de electroni, într-un izotop de siliciu:



$$^{28}_{13}Al^{*} \rightarrow ^{28}_{14}Si + ^{0}_{-1}e.$$

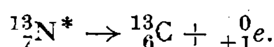
Izotopul $^{28}_{14}Si$, ca și izotopul $^{30}_{14}Si$, este stabil.

Tot așa, prin bombardarea borului cu particule α se elimină un neutron și rezultă un izotop radioactiv al azotului:



$$^{10}_{5}B + ^{4}_{2}\alpha \rightarrow ^{13}_{7}N^{*} + ^{1}_{0}n,$$

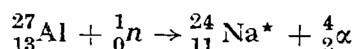
care se dezintegrează mai departe, prin eliminarea unui pozitron, trecînd într-un izotop de carbon:



$$^{13}_{7}N^{*} \rightarrow ^{13}_{6}C + ^{0}_{+1}e.$$

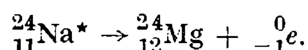
Reacții cu neutroni. În afară de particule α, pentru transformări nucleare se pot folosi neutroni ($^{1}_{0}n$), protoni ($^{1}_{1}p$), deuteroni ($^{2}_{1}D$) etc. Dacă se imprimă acestor particule o viteză potrivită ca să poată pătrunde prin învelișul electronic al atomilor și să intre în nucleu, cu toată forța de respingere a protonilor, ele sînt primite (captate) de nucleu.

Către sfîrșitul anului 1934, *E. Fermi* și colaboratorii au bombardat diferite elemente cu neutroni și au obținut numeroși izotopi radioactivi. Astfel, prin bombardarea aluminiului cu neutroni se produce o emisie de particule α și rezultă un izotop radioactiv de sodiu:



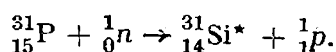
$$^{27}_{13}Al + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{24}_{11}Na^{*} + ^{4}_{2}\alpha$$

care, la rîndul său, se dezintegrează prin emisie de electroni și trece într-un izotop de magneziu:



$$^{24}_{11}Na^{*} \rightarrow ^{24}_{12}Mg + ^{0}_{-1}e.$$

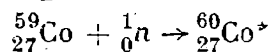
Prin bombardarea fosforului cu neutroni se produce o emisie de protoni și rezultă radiosiliciu:



$$^{31}_{15}P + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{31}_{14}Si^{*} + ^{1}_{1}p.$$

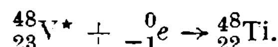
Prin urmare, transformarea unor izotopi radioactivi în atomi stabili se poate face fie prin emisie de electroni, fie prin emisie de pozitroni.

Uneori, formarea elementelor radioactive este posibilă chiar fără emisie de particule, ca de exemplu:



$${}^{59}_{27}\mathrm{Co} + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{60}_{27}\mathrm{Co}^{*}$$

Captura K. Stabilizarea nucleului se mai poate face şi prin captarea unui electron propriu al atomului. Astfel, la unele elemente radioactive instabile, care au în nucleu un exces mare de protoni faţă de neutroni, nucleul poate capta un electron din propriul lui înveliş atomic, şi anume din stratul K, acesta fiind cel mai apropiat de nucleu; electronul captat formează cu un proton din nucleu un neutron. De exemplu:



$${}^{48}_{23}\mathrm{V}^{*} + {}^{0}_{-1}e \rightarrow {}^{48}_{22}\mathrm{Ti}.$$

Prin urmare, izotopul format are numărul atomic mai mic cu o unitate.

Locul rămas liber în stratul K este imediat completat cu un electron dintr-un strat superior al învelişului electronic. Fenomenul se numeşte *captura K*. Energia pusă în libertate este emisă sub forma unei cuante de raze X. (Uneori apar şi radiaţii γ.)

Prin urmare, cînd o particulă cu o viteză anumită întîlneşte altă particulă, se produce un schimb de energie cinetică între ele după legile conservării energiei şi a cantităţii de mişcare. Dacă energia potenţială a sistemului nu este modificată şi, în consecinţă, energia cinetică se menţine în cursul ciocnirii, se produce o *ciocnire* sau o *difuziune elastică*. Dacă după ciocnire una din particule se găseşte într-o stare excitată sau a suferit o modificare de compoziţie sau de structură, *difuziunea* este *neelastică*.

Natura proceselor neelastice depinde de natura celor două particule (*proiectil* şi *ţintă*) şi de energia cinetică a proiectilului.

Sub efectul unei ciocniri neelastice nucleul poate suferi diferite transformări:

— el este excitat trecînd la un nivel de energie mai înalt, de unde revine în starea iniţială, cu emisie de fotoni;

— proiectilul este captat şi rezultă un nou nucleu, stabil sau radioactiv (masa acestuia este mai mică decît suma maselor componenţilor, conform defectului de masă, şi se produce emisie de fotoni);

— proiectilul este captat şi se emite un nucleon;

— la energii foarte mari ale proiectilului, numărul de nucleoni eliminaţi de nucleu este mare sau nucleul se fragmentează în două părţi, concomitent cu eliberare de neutroni (fisiune).

Acceleratoare de particule. Pentru a imprima particulelor elementare o viteză mare, respectiv o energie cinetică şi o putere de pătrundere ca să poată fi folosite drept proiectile, se folosesc aparate speciale, numite *acceleratoare de particule*. Există mai multe tipuri de asemenea aparate.

Ciclotronul este un aparat în care particule, ca protoni, deuteroni, particule α, mai rar neutroni etc., sînt supuse unor diferenţe de potenţial de milioane de volţi, care le imprimă acceleraţii succesive. Ciclotronul este alcătuit din două cutii metalice semicirculare, numite *deuri* sau *duanţi*

(D_1 și D_2), așezați într-un cîmp electromagnetic puternic N, S (fig. 43). Particula pornită dintr-o sursă așezată în fanta dintre duanți (în mijloc), urmează o traiectorie circulară în cîmpul electromagnetic și este accelerată de două ori în fiecare mișcare circulară, de un cîmp electric de mare frecvență, stabilit între cei doi duanți (adică la fiecare alternanță a tensiunii de înaltă frecvență). Ea parcurge astfel o spirală cu raza de curbură din ce în ce mai mare. După 100 —200 accelerații succesive, particula este proiectată prin fanta de ieșire $H—F$; viteza și, deci, energia cinetică ce i se imprimă se ridică la valori foarte mari, de zeci de milioane electron-volți.

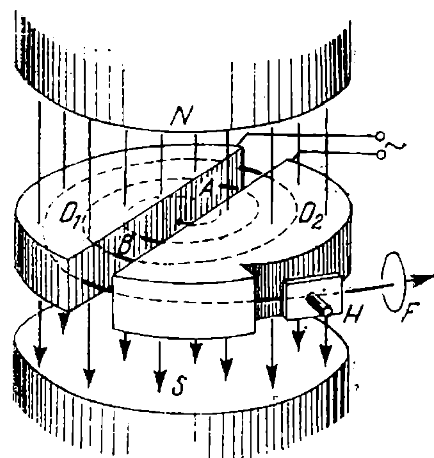


Fig. 43. Schema ciclotronului.

Prin perfecționarea ciclotronului s-a ajuns în ultimul timp la construcția altor tipuri de acceleratoare de particule, ca de exemplu *betatronul.* Acesta este un aparat cu cîmp magnetic variabil, pentru accelerarea electronilor pe o traiectorie circulară. Energia maximă a unui betatron este 500 MeV. Pentru a imprima electronilor o viteză mai mare și constantă se folosește *sincrotronul de electroni*, care este o combinație a principiilor betatronului și ciclotronului; electronii circulă pe o traiectorie circulară constantă într-un cîmp magnetic crescător.

Prin dezvoltarea sincrotronului de electroni s-a ajuns la aparate mult mai mari: *sincrofazotronul, cosmotronul* sau *bevatronul.* În aceste aparate se imprimă particulelor grele, în special neutronilor, viteze întîlnite doar la radiațiile cosmice.

Cu sincrofazotronul de la Institutul unificat de cercetări nucleare de la Dubna (U.R.S.S.) se poate imprima particulelor o energie de 10 GeV [1]).

Organizația europeană pentru cercetări nucleare a construit în apropiere de Geneva (Elveția) un accelerator de 28 GeV, iar în Statele Unite din America s-a construit un sincroton de 33 GeV. Alte acceleratoare de particule și mai puternice sînt în construcție în diferite țări.

La Institutul de fizică atomică din țara noastră funcționează un ciclotron cu care se pot accelera deuteroni pînă la o energie de 12,5 MeV și particule α pînă la 25 MeV.

Noi elemente artificiale. Numărul posibil de transformări radioactive este extraordinar de mare; el depinde de alegerea proiectilului și de natura țintei. Prin acest procedeu, în ultimii ani s-au obținut în laboratoare sute de izotopi, atît ai unor elemente naturale cît și ai unor elemente care nu se găsesc în natură. Astfel, prin bombardarea molibdenului cu deuteroni s-a obținut un izotop al elementului cu numărul de ordine 43, numit *tehnețiu*; prin bombardarea bismutului cu particule α s-a obținut un izotop al elementului cu numărul de ordine 85, *astatin.* În decursul anilor s-au mai preparat și alți izotopi ai acestor elemente, cum și ai elementelor cu numerele de ordine 61, *prometiu*, și 87, *franciu*, toți nestabili.

---

[1]) GeV = 1 gigaelectron-volt = 10^9eV.

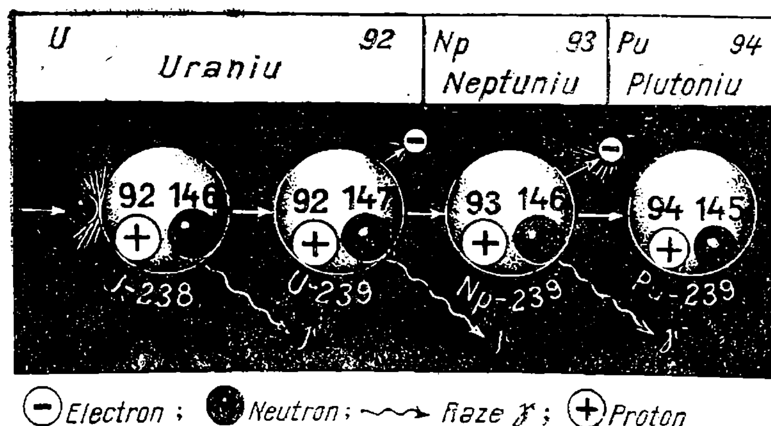
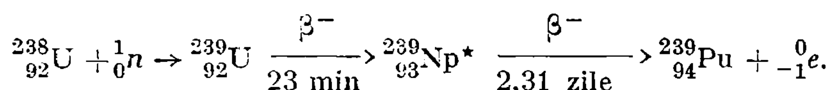


Fig. 44. Transformarea uraniului în plutoniu. Un nucleu de ^{238}U captează un neutron, emite raze γ și devine izotopul radioactiv ^{239}U. Acest atom radioactiv emite un electron și devine ^{239}Np, care la rîndul său emite raze γ și un electron și trece în ^{239}Pu. Plutoniul este considerat element stabil.

Din cauza perioadei de înjumătățire foarte scurte a izotopilor, elementele respective nu au putut fi încă identificate în natură; s-a stabilit însă că unul dintre izotopii franciului apare în seria de dezintegrare a actiniului, după cum unul din izotopii astatinului apare ca produs de dezintegrare a radiului.

Prin prepararea tehnețiului, promețiului, astatinului și franciului s-au completat locurile rămase libere în sistemul periodic al elementelor.

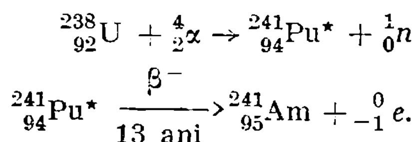
S-au preparat, însă, și elemente ale căror sarcini nucleare sînt mai mari decît cele ale uraniului, ultimul element din sistemul periodic, existent în natură. Astfel, *E. Fermi* a supus uraniul bombardării cu neutroni și a realizat un izotop de uraniu mai greu, care fiind nestabil, prin emisia unui electron (dezintegrare β^-) trece într-un element nou, elementul 93, numit *neptuniu*; acesta, la rîndul său, este și el radioactiv: prin dezintegrare β^- trece într-un element cu număr de ordine superior, elementul 94, numit *plutoniu*:



$$^{238}_{92}U + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{239}_{92}U \xrightarrow[23\text{ min}]{\beta^-} ^{239}_{93}Np^* \xrightarrow[2{,}31\text{ zile}]{\beta^-} ^{239}_{94}Pu + ^{0}_{-1}e.$$

În fig. 44 se arată schematic transformarea uraniului în plutoniu.

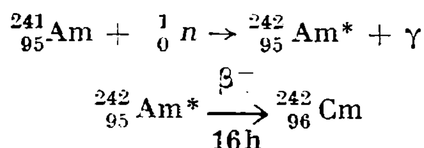
Prin bombardarea cu particule α a izotopului $^{238}_{92}U$ a fost obținut elementul 95, *americiul*



$$^{238}_{92}U + ^{4}_{2}\alpha \rightarrow ^{241}_{94}Pu^* + ^{1}_{0}n$$

$$^{241}_{94}Pu^* \xrightarrow[13\text{ ani}]{\beta^-} ^{241}_{95}Am + ^{0}_{-1}e.$$

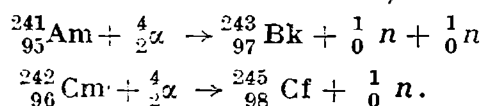
Prin bombardarea americiului cu neutroni s-a obținut elementul 96, *curiul*; intermediar rezultă un izotop al americiului:



$$^{241}_{95}Am + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{242}_{95}Am^* + \gamma$$

$$^{242}_{95}Am^* \xrightarrow[16h]{\beta^-} ^{242}_{96}Cm$$

Din americiu și, respectiv, din curiu, prin bombardare cu particule α s-au obținut apoi elementele transuranice 97, *berkeliu*, și 98, *californiu*:



$$^{241}_{95}Am + ^{4}_{2}\alpha \rightarrow ^{243}_{97}Bk + ^{1}_{0}n + ^{1}_{0}n$$

$$^{242}_{96}Cm + ^{4}_{2}\alpha \rightarrow ^{245}_{98}Cf + ^{1}_{0}n.$$

De asemenea s-a reuşit, tot prin reacţii nucleare, să se obţină şi elementele transuranice : 99, *einsteiniu*, 100, *fermiu*, 101, *mendeleeviu*, 102, *nobeliu*, 103, *lawrenciu* şi, încă neomologat, elementul 104.

Aplicaţiile izotopilor radioactivi. Descoperirea radioactivităţii artificiale a pus la îndemîna oamenilor de ştiinţă noi posibilităţi pentru a lărgi domeniul lor de cercetare prin folosirea izotopilor radioactivi artificiali sau naturali ca *atomi marcaţi*, *indicatori* sau *trasori*, în variate procese tehnice şi biologice.

Utilizarea radioizotopilor se bazează pe faptul că, din punct de vedere chimic, sînt identici cu formele stabile ale elementelor, dar sînt radioactivi, şi radioactivitatea lor poate fi detectată ; de aceea, o cantitate foarte mică de radioizotopi poate fi urmărită tot timpul în cursul unui proces fizic, chimic sau biologic.

Drept trasori se folosesc izotopii care au o perioadă de înjumătăţire suficient de lungă, pentru ca prezenţa lor să poată fi urmărită în tot timpul desfăşurării procesului studiat.

Foarte importantă este urmărirea cu trasori radioactivi a unor mecanisme de reacţie, ca de exemplu reacţiile în lanţ la cracarea ţiţeiului, mecanismul saponificării, sau mecanismul vulcanizării cauciucului.

Măsurători de viteză de reacţii, studii de absorbţie, măsurători de suprafeţe specifice ale unor solide sînt efectuate astăzi în mod curent cu ajutorul trasorilor.

În biologie, datorită folosirii radiocarbonului ^{14}C, s-a lămurit procesul glicolizei (producerea glicogenului în ficat). Radiocalciul ^{45}Ca şi radiostronţiul ^{89}Sr folosesc la studiul fiziologic al lactaţiei şi al altor procese vitale ; radiofosforul ^{32}P a folosit în mare măsură la stabilirea metabolismului proteinelor şi, în genere, a celulelor vii. El este utilizat foarte mult şi în medicină, în cercetările asupra cancerului şi a terapeuticii sale, împreună cu radiocobaltul ^{60}Co, care tinde să înlocuiască radiul în tratamentul acestei boli.

În industria extractivă petrolieră se folosesc radioizotopi pentru a localiza zonele de extracţie a ţiţeiului. Prin introducerea în sonde a unui izotop radioactiv şi detectarea radiaţiilor se obţine o imagine exactă a straturilor permeabile cu ţiţei (carotaj radioactiv).

În agricultură, radioizotopii sînt folosiţi ca trasori la studiul reacţiilor chimice care au loc în plante, ca de exemplu asimilarea fosfaţilor, procesul fotosintezei etc.

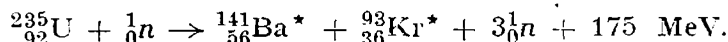
În metalurgie, cu ajutorul radioizotopilor se poate urmări difuziunea atomilor de carbon în masa de oţel sau fontă, sau absorbţia gazelor în metale. De asemenea, cu ajutorul trasorilor se poate urmări stadiul oxidării, al difuziunii metalelor în aliaje, adică omogenitatea aliajelor etc.

FISIUNEA ŞI FUZIUNEA NUCLEARĂ

Există două căi pentru obţinerea energiei nucleare : *fisiunea nucleară* şi *fuziunea nucleară*.

Fisiunea nucleară. După cum s-a arătat, uraniul conţine trei izotopi : ^{234}U (0,006 %), ^{235}U (0,712 %), ^{238}U (99,282 %). Izotopul ^{234}U, fiind în pro-

porţie atît de redusă, nu are practic însemnătate. Izotopul ^{238}U este capabil să capteze neutroni formînd elemente transuranice. Transformările suferite de izotopul ^{235}U sînt mai profunde. Bombardat cu neutroni lenţi, nucleul izotopului se rupe în două fragmente, care s-au dovedit a fi nuclee de bariu şi de kripton, cum şi un număr mic de neutroni:



$$^{235}_{92}U + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{141}_{56}Ba^{*} + ^{93}_{36}Kr^{*} + 3^{1}_{0}n + 175 \text{ MeV}.$$

Sarcinile nucleare ale celor două fragmente rezultate, adunate, dau 92, adică tocmai sarcina nucleară a uraniului.

Există numeroase alte posibilităţi de rupere a nucleului de uraniu, de exemplu în nuclee de cesiu şi de rubidiu:



$$^{235}_{92}U + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{140}_{55}Cs^{*} + ^{94}_{37}Rb^{*} + 2^{1}_{0}n$$

sau în nuclee de lantan şi de brom:



$$^{235}_{92}U + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{145}_{57}La^{*} + ^{87}_{35}Br^{*} + 4^{1}_{0}n$$

S-au identificat peste 200 fragmente provenite de la izotopul ^{235}U; numerele lor atomice sînt cuprinse între 30 (Zn) şi 63 (Eu), iar numerele de masă, între 72 şi 162.

Ruperea unui nucleu greu, declanşată prin absorbţia unui neutron, în două fragmente, de obicei de mase diferite, ale căror numere de ordine însumate formează numărul de ordine al nucleului, se numeşte *fisiune nucleară*.

Fisiunea nucleară nu trebuie confundată cu transmutaţia nucleară; pe cînd fisiunea nucleară reprezintă ruperea nucleului în fragmente, în urma capturii unui neutron, transmutaţia nucleară reprezintă formarea unui nucleu mai greu prin reţinerea unui neutron, fără proces de fisiune (fig. 45).

Uraniul-235 este singura specie fisionabilă, cu timp de înjumătăţire relativ lung, care se găseşte în natură.

Explicaţia fisiunii nucleului de uraniu în două fragmente a fost iniţiată, de *Lise Meitner* şi *O. R. Frisch*, prin analogie cu o picătură de lichid. Teoria a fost dezvoltată de *Bohr* şi *Wheeler*.

După cum într-o picătură de lichid există forţe de coeziune, datorită cărora picătura ia forma sferică, care corespunde celei mai mici energii superficiale posibile, tot aşa în nucleu acţionează forţe nucleare care îl menţin într-o formă sferică şi se opun unor deformări. Pentru a alungi sfera sau a o împărţi în două, ceea ce reprezintă o mărire a suprafeţei sale, trebuie să se consume un lucru mecanic. Dacă neutronul care pătrunde în nucleu aduce cu sine suficientă energie, nucleul începe să se deformeze şi să vibreze. Forma de elipsoid pe care o ia este cu atît mai întinsă cu cît forţa care a cauzat vibraţia este mai

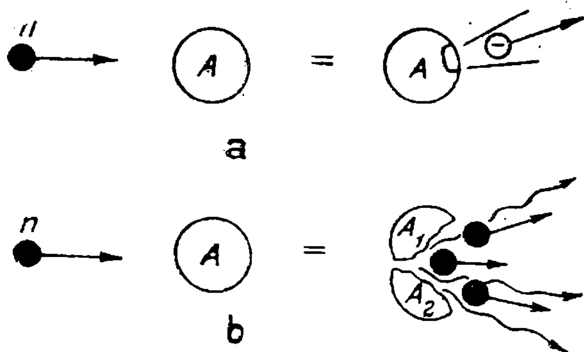


Fig. 45. Comparaţie între transmutaţie nucleară şi fisiune nucleară:
a – transmutaţie nucleară; *b* – fisiune nucleară.

mare. Elipsoidul se întinde pînă cînd, la un moment dat, se produce o gîtuire care progresează rapid : nucleul se rupe în două fragmente, care fiecare tinde să dobîndească forma sferică (fig. 46).

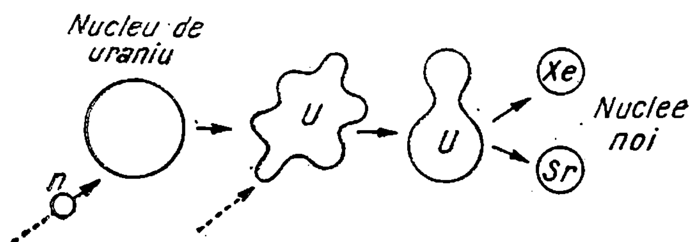


Fig. 46. Fisiunea unui nucleu de uraniu după modelul unei picături de lichid.

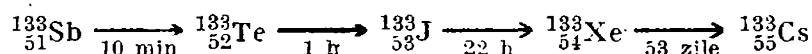
L. Meitner și O. R. Frisch au arătat că fisiunea se produce în special la nuclee cu mase atomice mari. Ulterior s-a dovedit că și nuclee cu mase atomice mai mici pot fi supuse fisiunii, dacă sînt bombardate cu particule care posedă suficientă energie cinetică. Astfel, cu neutroni de 84 MeV s-a reușit fisiunea elementelor de la bismut la platină. Cu cît numărul de masă al elementului este mai mic, cu atît energia cinetică a particulelor folosite trebuie să fie mai mare pentru ca să se producă fisiunea.

După energia pe care o posedă, neutronii sînt clasificați în : *neutroni lenți*, care au energie inferioară de 1 keV[1]), *neutroni intermediari* cu energia intre 1 și 500 keV, *neutroni rapizi*, cu energia cuprinsă între 0,5 și 10 MeV, și *neutroni foarte rapizi*, cu energii mai mari de 10 MeV. Neutronii care au o viteză aproximativ egală cu viteza de agitație termică a atomilor de hidrogen (la temperatura 20°C) se mai numesc *neutroni termici*. Energia lor este de 0,025 eV.

La fiecare fisiune a unui nucleu cu neutroni se pun în libertate, în afară de cele două fragmente de fisiune, în medie 2 — 3 neutroni. Aceasta se datorește faptului că în nucleele elementelor grele raportul între numărul neutronilor față de numărul protonilor este mai mare decît în nucleele elementelor de mase mai mici, rezultate din fisiune. Neutronii emiși în cursul fisiunii au o mare energie cinetică, care depinde de natura reacției și de energia particulei incidente.

Cele două nuclee rezultate prin fisiunea unui nucleu de masă mare, de exemplu, de uraniu, sînt instabile, deoarece raportul dintre neutroni și protoni este mai mare decît valoarea necesară pentru stabilitatea nucleară. Aceasta poate duce la transformări de neutroni în protoni cu emisie de particule β^- din produsul de fisiune. În modul acesta se modifică raportul dintre neutroni și protoni, fără ca masa nucleului să se modifice.

De cele mai multe ori, noile nuclee formate sînt și ele nestabile și în modul acesta se produc cîteva dezintegrări β^- pînă se formează un nucleu stabil. Un exemplu de asemenea fisiune este dezintegrarea izotopului de antimoniu, ${}^{133}_{51}Sb$, pînă la izotopul stabil de cesiu ${}^{133}_{55}Cs$:



$${}^{133}_{51}Sb \xrightarrow[10\ min]{} {}^{133}_{52}Te \xrightarrow[1\ h]{} {}^{133}_{53}J \xrightarrow[22\ h]{} {}^{133}_{54}Xe \xrightarrow[53\ zile]{} {}^{133}_{55}Cs$$

Uneori fragmentele de fisiune mai expulzează spontan și direct un neutron. Acești neutroni, rezultați prin transformarea ulterioară a produ-

---

[1]) keV = 1 kiloelectron-volt = 1 000 eV.

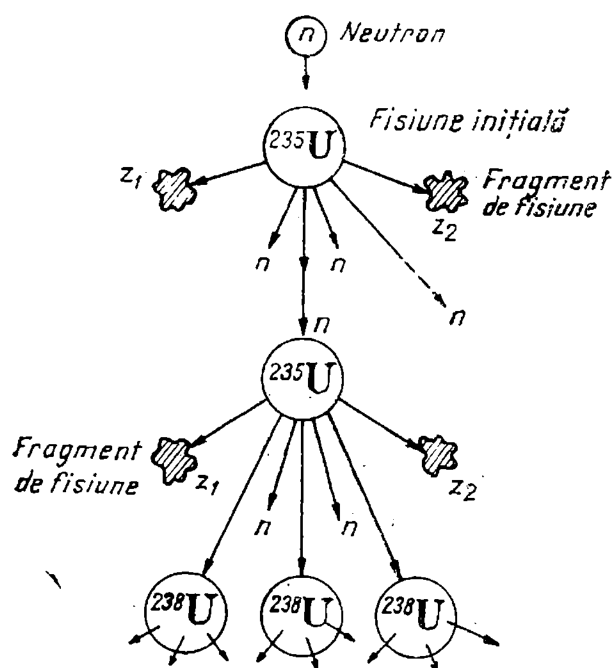


Fig. 47. Fisiunea unui nucleu de ^{235}U.

selor nestabile de fisiune, se numesc *neutroni întîrziați*. Ei au o mare importanță în tehnica nucleară.

O parte din energia produselor de fisiune poate fi cedată și sub formă de radiații γ.

Energia nucleară. Cînd un nucleu de uraniu fisionează, suma numerelor atomice ale fragmentelor de fisiune este egală cu 92, însă masele lor sînt micșorate, așa încît suma lor nu mai este egală cu masa nucleului de uraniu. Această pierdere de masă are loc cu eliberarea unei energii, de circa 200 MeV.

Energia eliberată prin fisiune nucleară se transformă în special în căldură. S-a calculat că în timpul fisiunii unui kilogram de ^{235}U se eliberează o energie de aproximativ $2 \cdot 10^{10}$ kcal, care este echivalentă cu energia obținută prin arderea a 2 500 t huilă.

Ținînd seama că rezervele mondiale de uraniu, deși incomplet cunoscute, sînt evaluate la $25 \cdot 10^6$ t, s-a calculat că această cantitate de uraniu ar putea furniza o energie de cel puțin 500 ori superioară energiei care ar putea fi furnizată de resursele mondiale cunoscute de cărbune și petrol.

La fisiunea nucleară, fiecare din neutronii puși în libertate poate, la rîndul lui, să producă fisiunea unui alt nucleu, cînd rezultă alți neutroni (fig. 47). Astfel, dacă se consideră că la fiecare fisiune a unui nucleu de către un neutron se pun în libertate doi neutroni, dintre care fiecare poate provoca o altă fisiune, înseamnă că numărul de neutroni va crește de la 1 la 2, apoi la 4, 8, 16, 32 . . . procesul de fisiune se extinde în modul acesta din ce în ce mai mult în jurul lui, adică se formează *o reacție în lanț*.

Pentru ca să se declanșeze o reacție în lanț trebuie să fie îndeplinite două condiții : să existe neutroni care să producă primele fisiuni, și în masa care se fisionează să se producă mai mulți neutroni decît se pierd în același interval de timp. Energia eliberată în timpul unei reacții nucleare în lanț este enormă. Desfășurarea unei asemenea reacții poate fi însă și controlată, încît ea să aibă loc cu o intensitate moderată, uniformă. Astfel, neutronii pot fi absorbiți de anumite substanțe care frînează puterea lor de pătrundere, de exemplu substanțe care conțin hidrogen(apă, parafină) sau unele metale. Asemenea substanțe care frînează neutronii înainte de a fi capturați de nucleele de uraniu se numesc *moderatori*. Micșorînd numărul de fisiuni în timp, moderatorii frînează și dezvoltarea bruscă a energiei nucleare (fig. 48). Practic, aceasta se realizează în reactorul nuclear.

Reactorul nuclear (pila de uraniu). Instalația este alcătuită din bare de uraniu introduse în tuburi metalice despărțite prin straturi de grafit, care are rol de moderator (fig. 49). Drept moderator se folosește uneori și apa grea. Pentru ca temperatura în pilă să nu treacă de 250 —600°C, barele de uraniu sînt răcite fie cu un gaz (heliu sau hidrogen), fie cu apă, fie chiar cu un metal topit (sodiu sau plumb), care circulă într-o manta ce înconjoară

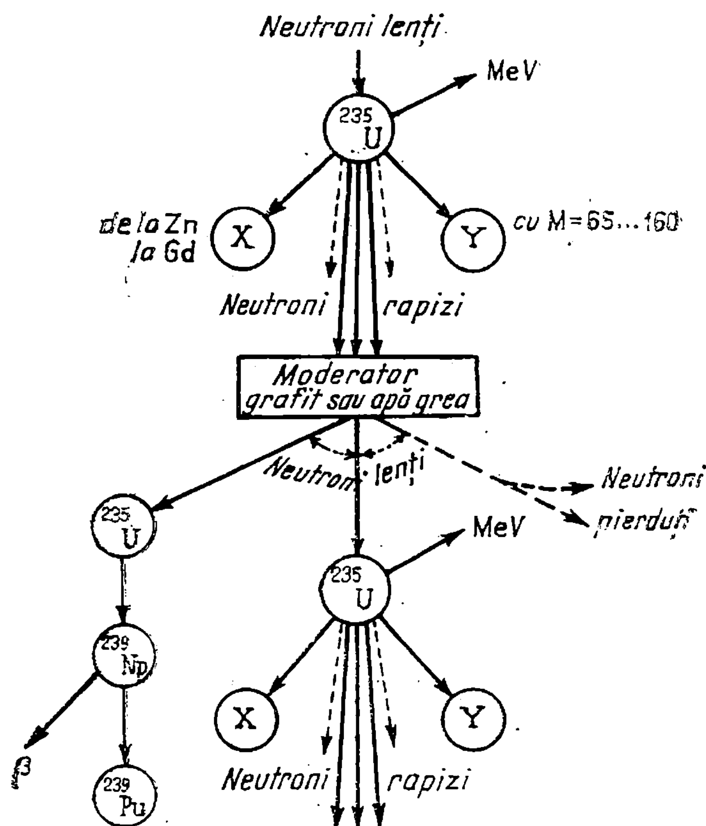


Fig. 48. Fisiunea în lanț a ^{235}U cu moderator.

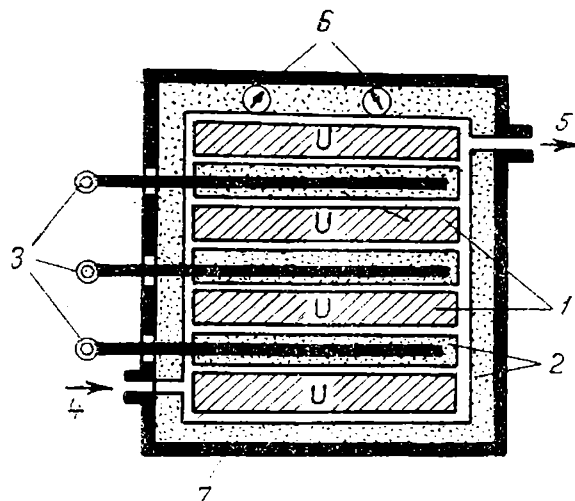
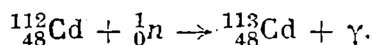


Fig. 49. Reactorul nuclear: *1* — bare de uraniu învelite în foi de aluminiu sau de zirconiu; *2* — grafit moderator; *3* — bare de cadmiu; *4* — intrarea apei reci; *5* — ieșirea apei fierbinți; *6* — aparate electrice de control; *7* — înveliș de protecție.

barele de uraniu. Acest mediu refrigerent colectează căldura dezvoltată în reactor și o duce la un schimbător de căldură.

Accelerarea sau încetinirea vitezei de reacție în lanț, ca și oprirea funcționării reactorului, se fac cu ajutorul unor bare de cadmiu sau de oțel cu bor, substanțe care absorb puternic neutronii. Prin captarea neutronilor, cadmiul trece într-un izotop și se emit raze γ:



$$^{112}_{48}Cd + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{113}_{48}Cd + \gamma.$$

Neutronii care nu intervin în reacțiile în lanț, cum și radiațiile radioactive care apar în timpul reacțiilor nucleare, sînt oprite să iasă la suprafață, de un strat de protecție format din plumb, cadmiu și beton, care înconjoară reactorul; în modul acesta operatorii sînt protejați contra fluxului de neutroni și a radiațiilor radioactive.

Uraniul folosit în reactor se mai numește și *combustibil nuclear*.

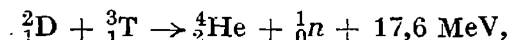
Astăzi există o mare varietate de reactoare nucleare a căror funcționare deschide perspective economice noi în utilizarea energiei nucleare. Impor-

tanța reactorului nuclear în tehnică este deosebită. Astfel, una din cele mai de seamă aplicații ale lui este centrala atomo-electrică. Aici reactorul îndeplinește rolul cuptorului (cazanului de abur) al centralelor termice obișnuite, iar căldura colectată în schimbătorul de căldură folosește pentru obținerea aburului care pune în mișcare turbina de abur, respectiv rotorul generatorului electric.

În cadrul Institutului de fizică atomică al Academiei Republicii Socialiste România s-a construit primul reactor nuclear din țară, care a intrat în funcțiune la 10 august 1957. Drept combustibil nuclear se folosește uraniul natural îmbogățit pînă la 10 % cu ^{235}U.

Cu ajutorul reactoarelor nucleare se obțin izotopi radioactivi ale căror aplicații în medicină, biologie, agricultură, cum și în alte domenii ale științei și tehnicii, sînt deosebit de importante.

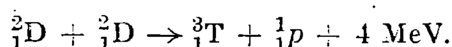
Fuziunea nucleară. Cînd nuclee ușoare se unesc pentru a forma nuclee mai grele — proces numit *fuziune nucleară* — o parte din masa lor se transformă în energie, care poate fi eliberată. De exemplu, în cazul formării unui nucleu de heliu din patru nuclee de hidrogen, defectul de masă este de 0,03 amu, ceea ce corespunde unei conversii de 0,7 % masă în energie. Tot așa, la unirea unui nucleu de deuteriu cu un nucleu de tritiu, pentru a forma un nucleu de heliu și un neutron :



$$^{2}_{1}D + ^{3}_{1}T \rightarrow ^{4}_{2}He + ^{1}_{0}n + 17{,}6\ MeV,$$

reacția este însoțită de o conversie de 0,4 % masă în energie.

Reacția de fuziune nucleară se produce și în alte cazuri ; de exemplu, prin unirea a două nuclee de deuteriu rezultă un nucleu de tritiu și un proton :



$$^{2}_{1}D + ^{2}_{1}D \rightarrow ^{3}_{1}T + ^{1}_{1}p + 4\ MeV.$$

Pentru ca aceste reacții să se desfășoare, este necesar ca particulele reactante să posede inițial o energie medie foarte mare. Astfel, pentru formarea nucleului de tritiu, nucleele de deuteriu trebuie să aibă o energie de cel puțin 10 keV. Energia cinetică comunicată particulelor nucleare care reacționează se realizează prin ridicarea enormă a temperaturii ; de aceea, reacțiile nucleare care se produc pe această cale se numesc *reacții termonucleare*.

Arme nucleare. Spre deosebire de reactorul nuclear, în bombele atomice, care constituie arme nucleare, energia nucleară este lăsată să se dezvolte brusc. Bombele atomice sînt de două tipuri principale : bombe de fisiune (de ^{235}U sau ^{239}Pu) și bombe termonucleare.

Bomba de fisiune. La construcția unei bombe de fisiune (bombe atomice) se ține seamă de faptul că ea trebuie să prezinte stabilitate înainte de a fi lansată, iar masa ce urmează a fi dezintegrată trebuie să fie apropiată de masa critică, pentru ca să fie complet fisionată. (*Prin masă critică se înțelege cantitatea minimă de* ^{235}U *cu care este posiblă o reacție în lanț.*) De aceea, o asemenea bombă se construiește din două bucăți de material fisionabil care, fiecare în parte, posedă o mărime mai mică decît

masa critică, şi care, în momentul voit, sînt proiectate una peste alta (cu ajutorul unui exploziv obişnuit) pentru ca împreună să formeze masa critică, fisionabilă. Materialul este învelit într-o manta groasă de oţel; aceasta, pentru primele momente ale reacţiei în lanţ, funcţionează ca un reflector de neutroni pe care îi retrimite în masa fisionabilă (fig. 50).

Ca material fisionabil se folosesc elementele ale căror nuclee se comportă cel mai bine la fisiune, de exemplu ^{235}U sau ^{239}Pu. Energia produsă prin explozia unei bombe este uriaşă (echivalentă cu aceea corespunzătoare

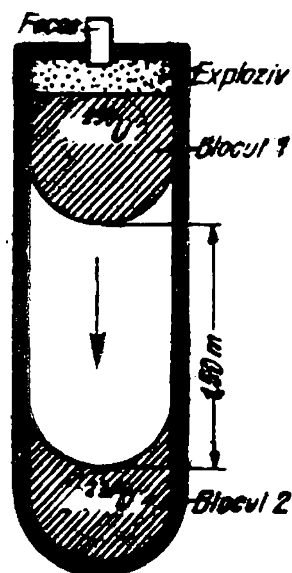


Fig. 50. Bomba atomică.

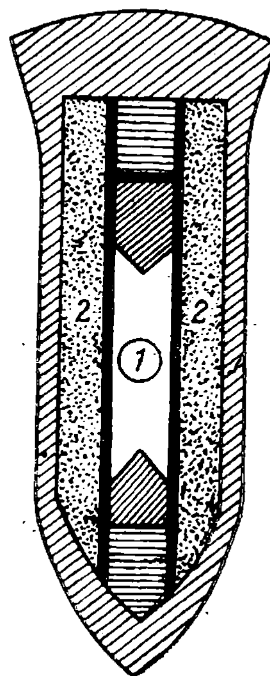
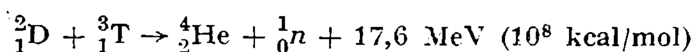


Fig. 51. Bomba cu hidrogen:
1 – amorsă pentru explozie din ^{235}U (sau ^{239}Pu); *2* – amestec de deuteriu şi tritiu pentru fuziune.

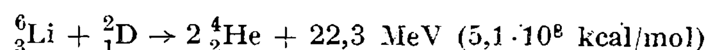
unei explozii de circa 20 000 tone trotil), temperatura se ridică la milioane de grade şi explozia este însoţită de lumină. După explozie, prin fluxul puternic de neutroni, spaţiul înconjurător devine radioactiv, fiind un pericol pentru viaţa plantelor şi animalelor.

Bomba termonucleară. Dacă împrejurul unei bombe atomice se pune un amestec de deuteriu şi tritiu (fig. 51), sau de deuterură de litiu, LiD, atunci în momentul exploziei bombei de fisiune, amestecul de izotopi de hidrogen, sub influenţa presiunii mari şi temperaturii înalte, reacţionează conform reacţiei de fuziune:



$$^{2}_{1}D + ^{3}_{1}T \rightarrow ^{4}_{2}He + ^{1}_{0}n + 17{,}6\ \text{MeV}\ (10^{8}\ \text{kcal/mol})$$

respectiv:



$$^{6}_{3}Li + ^{2}_{1}D \rightarrow 2\,^{4}_{2}He + 22{,}3\ \text{MeV}\ (5{,}1 \cdot 10^{8}\ \text{kcal/mol})$$

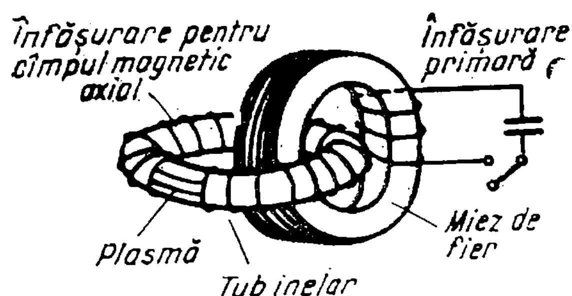


Fig. 52. Schema de principiu a unui reactor Zeta.

degajînd o cantitate enormă de energie (energia eliberată de o asemenea bombă cu hidrogen corespunde celei eliberate la explozia a 20 milioane tone trotil).

Distrugerile produse prin exploziile bombelor nucleare sînt îngrozitoare; în plus, exploziile nucleare răspîndesc în atmosferă elemente radioactive, dintre care radiostronțiul ^{90}Sr și radiocesiul ^{132}Cs au o viață lungă și se fixează în plante, animale și corpul uman. Exploziile nucleare succesive creează o acumulare de radioelemente dăunătoare și prezintă o serioasă amenințare pentru omenire, chiar în timp de pace.

Produsele unei asemenea explozii nu se distribuie uniform în întreaga atmosferă, ci formează nori invizibili care se deplasează o dată cu curenții de aer din jurul pămîntului așa încît, deseori, chiar departe de locul exploziei, precipitațiile radioactive reprezintă un pericol serios.

Reactorul cu fuziune. Pentru realizarea temperaturii de milioane de grade necesare reacțiilor de fuziune, se folosesc instalații în care energiile sînt eliberate în mod controlat. Asemenea instalații, *reactoare cu fuziune*, de tipul „*Ogra*" (U. R. S. S.), „*Zeta*" (Anglia) etc., sînt alcătuite în principiu dintr-un tub inelar, de aluminiu, cu diametrul de circa 3 m, ce conține deuteriu la presiunea de 10^{-4} mm Hg (fig. 52).

Prin aplicarea de curenți de înaltă frecvență, deuteriul devine bun conducător și formează spira secundară a unui transformator. Spira primară a acestuia este înfășurată pe un miez de fier (de 130 t). Prin descărcări la fiecare 10 s a unor condensatori (25 000 V), se induce în deuteriu un impuls de curent pînă la 200 000 A, cu o durată de $5 \cdot 10^{-3}$ s.

La temperatura înaltă realizată, deuteriul este complet ionizat, adică alcătuit din nuclee și electroni separați între ei; în această stare se numește *plasmă*. (*Plasma este considerată a patra stare de agregare a materiei.*)

Curentul intens de descărcare produce un cîmp magnetic puternic care înconjoară fluxul de plasmă comprimîndu-l într-un inel îngust, ceea ce produce o intensă creștere a temperaturii plasmei (circa $5 \cdot 10^6$ °K).

Pentru ca fluxul de plasmă să nu atingă pereții tubului, deoarece s-ar răci brusc datorită frînării nucleelor și electronilor în mișcare, s-a mai introdus un al doilea cîmp electromagnetic în direcția axei tubului, numit *capcană magnetică*. Etanșeizarea acestei cuști inelare, ai cărei pereți sînt cîmpurile magnetice, formează problema fundamentală a reacțiilor termonucleare.

Utilizarea energiei atomice în scopuri pașnice reprezintă un factor important pentru o cît mai mare dezvoltare a tehnicii celei mai înaintate și, prin aceasta, o contribuție esențială la ridicarea nivelului de trai al celor ce muncesc. Stăpînirea reacțiilor nucleare controlate în scopul obținerii unei surse de energie practic nelimitate face posibilă folosirea pe scară largă a energiei atomice pentru motoare energetice și de transport, apoi a produselor de dezintegrare nucleară, a izotopilor radioactivi etc.

Prima navă de suprafață cu propulsie atomică, spărgătorul de gheață „Lenin", a intrat în serviciu în toamna anului 1959, realizînd un prim drum experimental de 8 000 de mile marine (circa 15 000 km), în majoritate printre gheţuri cu grosimi de 2—3 m. Pentru parcurgerea a 92 000 km, s-au consumat numai 36 kg uraniu.

A doua realizare aparține S. U. A., prin construirea pachebotului „Savannah", cu un deplasament de 20 000 t, care a intrat în serviciu în 1964.

Ultima realizare o reprezintă cargobotul „Otto Hahn", care se construiește în R. F. a Germaniei. Vasul va avea o deplasare de 15 000 t, fiind înzestrat cu un reactor de 10 000 CP.

8

SISTEMUL PERIODIC AL ELEMENTELOR

Sistemul periodic al elementelor, în prezentarea actuală, s-a format pe baza a trei idei fundamentale, care s-au dezvoltat în timp :

— tendința găsirii unei clasificări naturale a elementelor chimice;

— recunoașterea că trebuie să existe o legătură strînsă între o mărime fundamentală, caracteristică fiecărui element, și comportarea chimică a elementelor ;

— recunoașterea periodicității proprietăților elementelor în funcție de această mărime fundamentală.

Aceste idei au fost cuprinse pentru prima dată împreună de *D. I. Mendeleev* (1869) în sistemul periodic al elementelor.

În cercetările sale, D. I. Mendeleev s-a bazat pe ideea fundamentală că trebuie să existe o legătură între masă și elementele chimice; dacă masa unei substanțe își găsește ultima expresie în atomi, atunci trebuie să existe și să fie descoperită o dependență între proprietățile individuale ale elementelor și masele lor atomice.

Observînd că la așezarea elementelor în ordinea crescîndă a masei atomice, proprietățile lor chimice se repetă după un anumit număr de elemente, Mendeleev a formulat legea periodicității : *„proprietățile substanțelor simple, precum și felul și proprietățile combinațiilor elementelor, sînt funcțiuni periodice ale greutăților lor atomice"*.

Tabela întocmită de Mendeleev, înșiruind elementele după masele lor atomice, în așa mod încît elementele cu proprietăți asemănătoare să fie așezate unele sub altele, este cunoscută sub numele de *sistemul periodic* al *elementelor.*

Locul fiecărui element din sistemul periodic este notat cu un număr, numit *număr de ordine*; el reprezintă numerotarea elementelor după înșiruirea în care se găsesc în sistem. De exemplu, magneziul fiind al 12-lea element în sistem, are numărul de ordine 12.

Pe timpul cînd Mendeleev a întocmit prima tabelă, erau conoscute numai 64 elemente cu masele lor atomice. Dacă elementele ar fi fost însă

clasificate, ţinîndu-se seamă de masele atomice cunoscute, atunci zece elemente trebuiau să fie aşezate în locuri ocupate. Mendeleev, acordînd o deosebită atenţie şi proprietăţilor chimice ale elementelor, cînd a constatat că nu există concordanţă între masele atomice şi legea periodicităţii, a modificat masele atomice ale elementelor care nu corespundeau, considerînd că acestea erau, probabil, greşite, ca de exemplu la titan, indiu, toriu şi uraniu (v. tabela 6).

Tabela 6

Elementul	Ti	In	Th	U
Mase atomice cunoscute pînă la Mendeleev	52	75,4	118	120
Mase atomice modificate de Mendeleev	48	114,0	236	240
Mase atomice cunoscute astăzi	47,90	114.82	232,04	238,03

Există însă unele abateri în aşezarea elementelor în sistemul periodic în ordinea creşterii maselor lor atomice, care par a fi în contrazicere cu legea periodicităţii enunţată de Mendeleev. Astfel, potasiul, deşi are masa atomică 39,102, este aşezat după argon, care are masa atomică 39,948; cobaltul, deşi are masa atomică 58,933, este aşezat înaintea nichelului, care are masa atomică 58,71, telurul, cu masa atomică 127,60, este aşezat înaintea iodului, care are masa atomică 126,90. Tot aşa există o inversiune la protactiniu şi toriu. Toate caracteristicile fizice şi chimice ale elementelor indicate se potrivesc însă aşezării lor în grupele în care se găsesc în prezent, iar cunoştinţele moderne în legătură cu structura atomului (v. „Izotopii") confirmă justeţea aşezării elementelor în sistemul periodic.

În sistematizarea elementelor, Mendeleev nu s-a limitat numai la modificarea maselor atomice, — unde era cazul —, ci a indicat şi locuri libere pentru elementele necunoscute încă în timpul lor. El a afirmat că „proprietăţile acestor elemente pot fi prevăzute dacă se compară proprietăţile elementelor care se găsesc mai sus sau mai jos în grupă, şi în dreapta sau la stînga în şir".

În decursul anilor s-au descoperit elemente noi şi fiecare şi-a ocupat locul pe care îl prevăzuse Mendeleev în sistemul său. Primul element descoperit după întocmirea şi publicarea sistemului periodic al elementelor a fost *galiul*. Descoperirea de către *Lecoq de Boisbaudran*, în 1875, a galiului, ale cărui proprietăţi şi metode de identificare şi separare coincideau cu cele atribuite de Mendeleev anterior elementului 31, — *eka-aluminiul*, — (v. tabela 7) confirmă previziunea ştiinţifică a marelui chimist.

În cursul vieţii lui Mendeleev s-au mai descoperit, de către *L. F. Nilson* şi *P. Th. Cleve*, în 1879, *scandiul* şi, de către *C. Winkler*, în 1885, *germaniul* — elemente cărora el le dăduse numele provizoriu de *eka-bor* şi *eka-siliciu*, — după locul pe care trebuiau să-l ocupe în sistemul periodic. Proprietăţile acestor elemente sînt întocmai ca cele atribuite lor de către Mendeleev. Ulterior

s-au descoperit şi celelalte elemente al căror loc era lăsat liber în sistemul periodic.

Astăzi, în şirul elementelor nu mai există nici un loc neocupat de la hidrogen la uraniu, adică de la numărul de ordine 1 la numărul de ordine 92, iar, începînd din anul 1940, s-a reuşit să se obţină pe cale artificială elemente cu număr de ordine mai mare decît 92 ; pînă în prezent (1968) se cunosc 103[1] elemente (v. tabela 8).

Tabela 7

Proprietăţile galiului	Prevăzute de Mendeleev (1871)	Determinate de Boisbaudran (1875)
Masa atomică	circa 68	69,72
Densitatea	6,0	5,9
Punctul de topire	mic	29,78°C
Volumul atomic	circa 11,5	11,8
Densitatea oxidului	5,5	3,9
Stabilitatea faţă de aer a metalului	stabil	stabil
Obţinerea metalului	prin reducere	prin reducerea oxidului cu hidrogen (sau electrolitic)

Perioade şi grupe. La aşezarea elementelor în sistemul periodic se deosebesc rîndurile orizontale, numite *perioade*, şi coloanele verticale, numite *grupe* (tabela 8).

În prima perioadă se găsesc numai două elemente : hidrogenul şi heliul. Urmează două perioade mici cuprinzînd cîte opt elemente : perioada 2, care conţine elementele de la litiu la neon, şi perioada 3, care conţine elementele de la sodiu la argon. Două perioade mari cuprind cîte 18 elemente, şi anume : perioada 4, care începe cu potasiul şi se termină cu kriptonul, şi perioada 5, care începe cu rubidiul şi se termină cu xenonul. Perioada 6, care începe cu cesiul şi se termină cu radonul, este alcătuită din 32 elemente, dintre care, după cum se va arăta ulterior, 14 au o situaţie specială şi sînt cuprinse în aceeaşi căsuţă (grupa lantanidelor). În mod similar, şi perioada 7, care începe cu franciul, cuprinde 14 elemente într-o singură căsuţă (grupa actinidelor).

Toate perioadele, în afară de prima, încep cu un metal alcalin şi se termină cu un gaz rar. Însă, spre deosebire de perioadele mici, unde periodicitatea proprietăţilor elementelor este accentuată, la perioadele mari, acest caracter este mai slab. De exemplu, în perioada 4, potasiul se aseamănă foarte mult cu sodiul, care se găseşte în perioada 3 ; este omologul lui în grupă. În schimb, manganul se deosebeşte destul de mult de clor (clorul

[1]) În anul 1964, la Institutul unificat de cercetări nucleare din Dubna s-a sintetizat şi identificat izotopul cu numărul de masă 260 al elementului 104.

Tabela 8

Sistemul periodic al elementelor

Grupa → / ↓ Perioada	I a	I b	II a	II b	III a	III b	IV a	IV b	V a	V b	VI a	VI b	VII a	VII b	VIII a	VIII b
1													**H** 1		**He** 2	
2	**Li** 3		**Be** 4		**B** 5		**C** 6		**N** 7		**O** 8		**F** 9		**Ne** 10	
3	**Na** 11		**Mg** 12		**Al** 13		**Si** 14		**P** 15		**S** 16		**Cl** 17		**Ar** 18	
4	**K** 19		**Ca** 20			21 **Sc**		22 **Ti**		23 **V**		24 **Cr**		25 **Mn**		26 **Fe** 27 **Co** 28 **Ni**
		29 **Cu**		30 **Zn**	**Ga** 31		**Ge** 32		**As** 33		**Se** 34		**Br** 35		**Kr** 36	
5	**Rb** 37		**Sr** 38			39 **Y**		40 **Zr**		41 **Nb**		42 **Mo**		43 **Tc**		44 **Ru** 45 **Rh** 46 **Pd**
		47 **Ag**		48 **Cd**	**In** 49		**Sn** 50		**Sb** 51		**Te** 52		**J** 53		**Xe** 54	
6	**Cs** 55		**Ba** 56			* 57 **La**		72 **Hf**		73 **Ta**		74 **W**		75 **Re**		76 **Os** 77 **Ir** 78 **Pt**
		79 **Au**		80 **Hg**	**Tl** 81		**Pb** 82		**Bi** 83		**Po** 84		**At** 85		**Rn** 86	
7	**Fr** 87		**Ra** 88			** 89 **Ac**										

* Lantanide	58 **Ce**	59 **Pr**	60 **Nd**	61 **Pm**	62 **Sm**	63 **Eu**	64 **Gd**	65 **Tb**	66 **Dy**	67 **Ho**	68 **Er**	69 **Tm**	70 **Yb**	71 **Lu**
** Aktinide	90 **Th**	91 **Pa**	92 **U**	93 **Np**	94 **Pu**	95 **Am**	96 **Cm**	97 **Bk**	98 **Cf**	99 **E**	100 **Fm**	101 **Md**	102 **No**	103 **Lr**

este un element cu proprietăți nemetalice accentuate, pe cînd manganul este un metal); totuși, ambele elemente formează cu oxigenul oxizi superiori de aceeași compoziție : Mn_2O_7, respectiv Cl_2O_7. După elementele fier, cobalt, nichel, care, fiind foarte asemănătoare, sînt așezate în aceeași căsuță, urmează cuprul, zincul, . . , elemente cu proprietăți asemănătoare cu ale potasiului, calciului. . . Ultimul element al perioadei este kriptonul, gaz rar ca și argonul.

Ca urmare a acestei așezări, perioadele mari au fost împărțite în cîte două rînduri orizontale numite *șiruri* (sau *rînduri*). Întregul sistem periodic al elementelor cuprinde zece șiruri. (Șirurile, ca și perioadele, se notează cu cifre arabe).

Numărul de elemente din diferitele perioade se găsesc în raport de : $2 : 8 : 18 : 32 \ldots$ adică $2 \cdot 1^2 : 2 \cdot 2^2 : 2 \cdot 3^2 : 2 \cdot 4^2$, ceea ce arată o regularitate la creșterea numărului de elemente din perioade. Această regularitate a fost înțeleasă atunci cînd s-a cunoscut teoria lui Bohr asupra structurii atomilor.

Grupele sînt alcătuite din elemente cu proprietăți asemănătoare. În total există 8 grupe de elemente (care se notează cu cifre romane). Din cauza împărțirii perioadelor mari în șiruri, elementele din aceeași grupă, prin așezarea lor, formează două subgrupe: cele *principale* (notate cu a) și cele *secundare* (notate cu b). Elementele ambelor subgrupe au aceleași valențe. Totuși, între proprietățile lor chimice există unele diferențe, care sînt cu atît mai accentuate cu cît numărul grupei este mai mare. De exemplu, grupa I, care cuprinde elemente cu valența unu față de oxigen, conține ca subgrupă principală, grupa metalelor alcaline, care au caracterul metalic cel mai pronunțat, și ca subgrupă secundară, elementele cupru, argint, aur, care prezintă unele asemănări cu metalele alcaline. În grupa a VII-a însă, unde se găsesc elementele cu valența șapte față de oxigen, sînt cuprinse elementele din grupa fluorului, — halogenii, — elemente cu caracter nemetalic pronunțat, și elementele din grupa manganului, la care predomină proprietățile metalice.

Cîteva elemente ocupă o poziție specială în sistemul periodic. Trebuie menționat hidrogenul, primul element din clasificare. Faptul că este înaintea heliului și se aseamănă în unele privințe cu halogenii justifică așezarea lui în sistemul periodic înaintea halogenilor, în aceeași grupă. Totuși, el prezintă și unele asemănări cu metalele alcaline. Din această cauză și ținînd seamă că este primul element din sistem, deosebindu-se în mod apreciabil de celelalte elemente, hidrogenul se studiază aparte și înaintea tuturor celorlalte elemente.

Gazele rare formează grupa a VIII-a principală din sistem. Fiind considerate pînă recent zerovalente, ele erau studiate de obicei ca grupa zero. Acest fapt nu este însă justificat din punctul de vedere al structurii atomice, dacă se ține seamă că fiecare perioadă se caracterizează prin completarea unui anumit strat electronic, care începe la atomii elementelor din grupa I principală și se termină la atomii gazelor rare din aceeași perioadă.

Periodicitatea proprietăților elementelor. Cercetînd sistemul periodic se observă că proprietățile chimice și fizice ale elementelor variază intr-o anumită succesiune, atît în perioade cît și în grupe.

Periodicitatea proprietăților chimice. Această periodicitate se manifestă in compoziția combinațiilor chimice, unde hotărîtoare sînt valențele elementelor participante.

Valența maximă față de oxigen a elementelor este aceeași în subgrupele principale ale sistemului periodic; deci formulele oxizilor lor sînt identice. Această valență concordă cu numărul grupei și crește de la unu la opt. Excepție fac : fluorul, care nu se combină cu oxigenul, bromul, care are valență maximă cinci, și majoritatea gazelor rare (tabela 9).

Tabela 9

Subgrupa principală a sistemului periodic	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Formulele oxizilor superiori	R_2O	RO	R_2O_3	RO_2	R_2O_5	RO_3	R_2O_7	—
Formulele combinațiilor cu hidrogenul	RH	RH_2	RH_3 (R_2H_6)	RH_4	RH_3	RH_2	RH	—

În subgrupele secundare elementele manifestă față de oxigen în general aceeași valență ca și elementele din subgrupele principale. Excepție fac în subgrupa I secundară cuprul și aurul, care manifestă mai ales valențe superioare (cuprul, valența doi; aurul, valența trei), cum și elementele din subgrupa a VIII-a principală, în afară de osmiu și ruteniu.

Valența față de hidrogen crește de la unu la patru la elementele din subgrupele principale I - IV și apoi scade pînă la zero la elementele din subgrupele V - VIII (tabela 9). Elementele din subgrupele secundare nu dau cu hidrogenul combinații similare celor formate de elementele subgrupelor principale.

Caracterul electrochimic, adică proprietatea elementelor de a accepta sau ceda electroni, trecînd în ioni, variază de asemenea periodic.

În subgrupele principale ale sistemului periodic, tendința de a ceda electroni, deci *caracterul electropozitiv* (manifestat de elementele cu caracter metalic), crește în grupă o dată cu masa atomică și scade în perioadă cu numărul grupei. În mod corespunzător, tendința de a accepta electroni, deci *caracterul electronegativ* (manifestat de elementele cu caracter nemetalic), scade în grupă o dată cu creșterea masei atomice și crește în perioadă cu numărul grupei (fig. 53). De aceea, fiecare perioadă începe cu un element cu caracter metalic puternic și se termină cu un element cu caracter nemetalic puternic (se face abstracție de gazele rare). Ca urmare, metalele

se găsesc așezate în subgrupele principale spre colțul din stînga jos, iar nemetalele spre colțul din dreapta sus al sistemului periodic. Limitarea domeniilor metalelor și nemetalelor se poate considera că este făcută de elementele : bor, siliciu, arsen, telur, astatin.

Subgrupele secundare sînt alcătuite numai din metale.

Între elementul cu caracter nemetalic cel mai pronunțat al unei perioade — halogenul — și elementul cu caracter metalic cel mai pronunțat al perioadei următoare — metalul alcalin — se găsește un gaz rar.

Elemente cu caracter electronegativ (nemetalic)

Elemente cu caracter electropozitiv (metalic)

Gaze rare

H							He
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Ga	[illegible]	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	In	[illegible]	[illegible]	Te	J	Xe
Cs	Ba	Tl	[illegible]	[illegible]	[illegible]	Al	Rn
Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U		

Fig. 53. Variația caracterului electropozitiv (metalic) și electronegativ (nemetalic) al elementelor în subgrupele principale.

Cu cît două elemente sînt mai opuse din punctul de vedere al caracterului electrochimic (adică cu cît sînt mai îndepărtate între ele în sistemul periodic), cu atît este mai mare tendința lor de combinare.

Caracterul bazic și acid al compușilor elementelor variază după caracterul metalic și nemetalic. În subgrupele principale ale sistemului periodic, caracterul bazic al hidroxizilor crește cu natura electropozitivă a elementului de la care derivă. Astfel, bazele cele mai tari derivă de la metalele alcaline. În mod analog, tăria oxoacizilor crește cu numărul grupei și scade în subgrupă de sus în jos.

Caracterul acid al combinațiilor binare ale hidrogenului, volatile, crește în perioadă cu numărul grupei și în grupă cu masa atomică a elementului respectiv.

Periodicitatea proprietăților fizice. Dintre proprietățile fizice ale elementelor manifestă periodicitate funcție de numărul de ordine cele determinate de straturile exterioare de electroni.

Volumul atomic, adică produsul între masa atomică și volumul specific sau raportul între masa atomică și densitate, redă cu aproximație volumul real al atomilor. Din fig. 54, care reprezintă curba variației volumului atomic funcție de numărul de ordine al elementelor, se observă că vîrfurile curbei sînt ocupate de metalele alcaline, acestea avînd cel mai mare volum atomic. Tot așa, elementele care aparțin acelorași subgrupe din sistemul periodic se găsesc în poziții analoge ale curbei. Astfel, de exemplu, se observă că pe ramurile descendente, dar apropiate de metalele alcaline, se situează metalele alcalino-pămîntoase.

Razele atomice și ionice aparente[1] s-au dovedit de asemenea funcții periodice de numărul de ordine al elementelor.

Razele ionilor pozitivi sînt mai mici decît razele atomilor corespunzători; ele cresc în grupă de sus în jos și în perioadă cu numărul grupei.

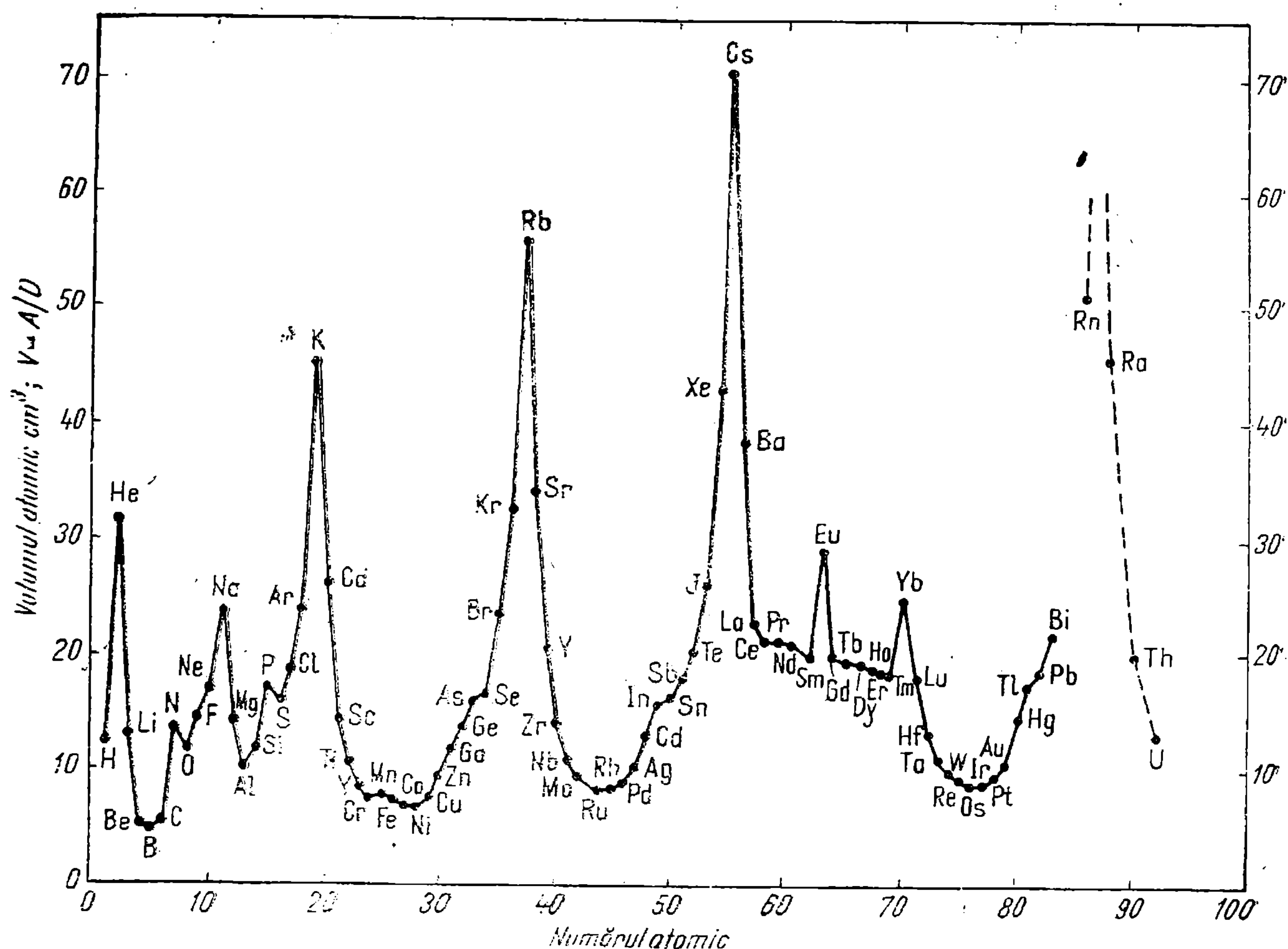


Fig. 54. Variația volumului atomic în funcție de numărul de ordine al elementelor.

Razele ionilor negativi sînt mai mari decît razele atomilor corespunzători; ele cresc în perioadă cu numărul grupei și în grupă cu masa atomică a elementului respectiv.

Potențialul de ionizare al elementelor variază periodic cu numărul de ordine. Gazele rare, care au cele mai mari potențiale de ionizare, ocupă maximele curbei variației potențialului de ionizare funcție de numărul de ordine, minimele acestei curbe fiind ocupate de metalele alcaline, care se ionizează cu potențiale mici (fig. 55).

---

[1]) Razele atomice și ionice aparente au fost determinate cu suficientă aproximație prin măsurători de rețele cristaline: pentru razele atomice aparente se consideră că rețelele cristaline ale elementelor sînt alcătuite din atomi care se ating, astfel încît distanța între centrele a doi atomi reprezintă suma razelor lor; în mod similar, pentru razele ionice aparente se consideră că rețelele cristaline respective sînt alcătuite din ioni.

Spectrele optice ale elementelor din aceeaşi grupă au structură foarte asemănătoare, deoarece depind de configuraţia electronică a atomilor.

Alte proprietăţi fizice ale elementelor care pot fi reprezentate ca funcţii periodice ale numerelor de ordine sînt : *punctele de topire şi de fierbere ale elementelor, structurile cristaline, susceptibilitatea magnetică.*

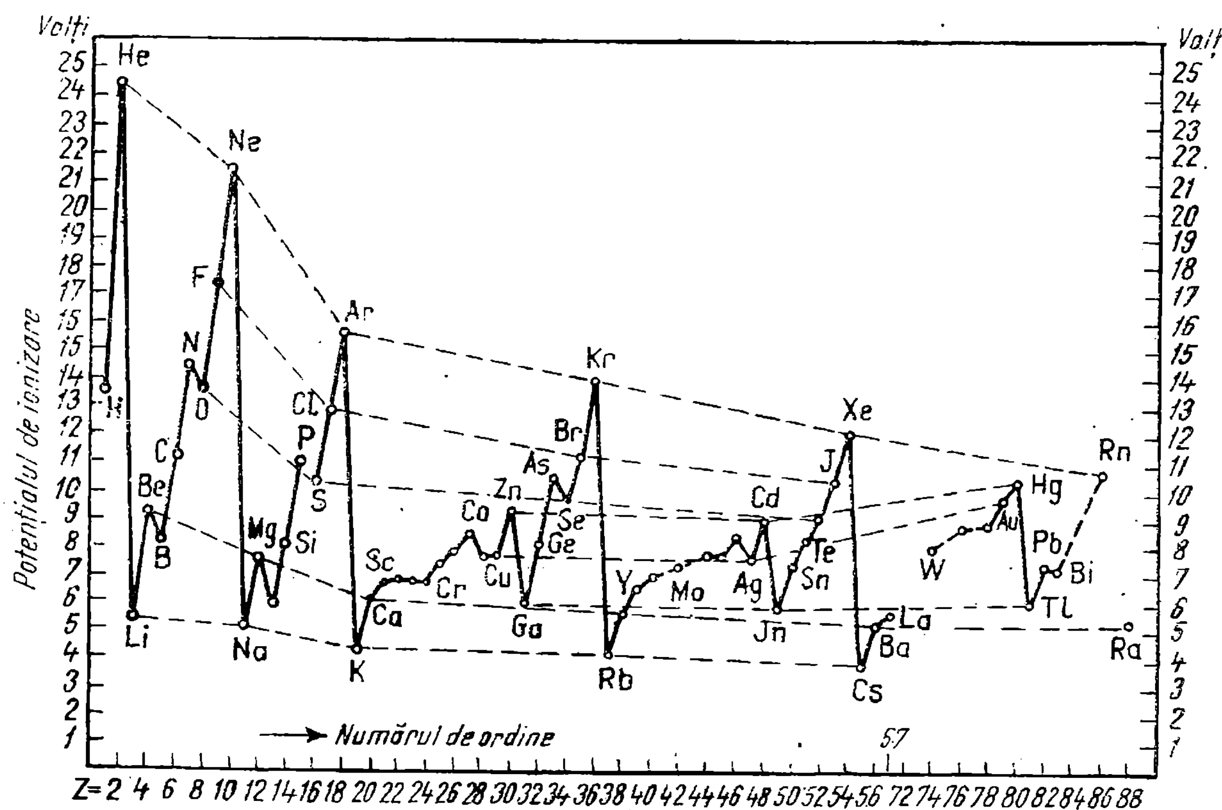


Fig. 55. Periodicitatea potenţialului de ionizare.

Importanţa sistemului periodic al elementelor. Sistemul periodic reflectă legătura organică şi interdependenţa elementelor chimice.

Sistemul periodic a permis în unele cazuri corectarea maselor atomice ale cîtorva elemente. De exemplu, iniţial se determinase pentru beriliu masa atomică 13,5, după care beriliul trebuie să fie aşezat, în sistem, între carbon şi azot, ceea ce însă nu a fost posibil, întrucît nu există nici un loc liber între aceste elemente. S-a recunoscut că locul beriliului trebuie să fie între elementele litiu şi bor, de unde s-a dedus masa lui atomică 9. Aceste concluzii au fost confirmate ulterior pe cale experimentală.

Sistemul periodic, oglindind legăturile reciproce între toate elementele chimice, permite să se caracterizeze un element după locul pe care acesta îl ocupă în sistem. De exemplu, ca să se stabilescă proprietăţile elementului cu numărul de ordine 13, se ţine seamă că el este aşezat în perioadă între magneziu, un metal, şi siliciu, un nemetal; deci are caracter metalic mai puţin pronunţat decît magneziul. În grupă, fiind aşezat între bor, un element cu

accentuate proprietăți atît de metal, cît și de nemetal, și scandiu, care are proprietăți accentuate de metal, înseamnă că elementul 13 este un metal care are însă și slabe proprietăți nemetalice.

Fiind așezat în grupa a III-a, elementul 13 trebuie să fie trivalent; oxidul lui are formula R_2O_3. Înadevăr, numărului de ordine 13 îi corespunde elementul aluminiu, ale cărui proprietăți sînt în concordanță cu caracteristicile stabilite pe baza sistemului periodic.

Sistemul periodic ajută la stabilirea compoziției și formulei combinațiilor chimice. De exemplu, ca să se stabilească formula fosfatului de sodiu se ține seamă că fosforul se găsește în grupa a V-a; deci este pentavalent. Oxidul său superior, care poate forma săruri, este prin urmare P_2O_5. Acest oxid este anhidrida acidului ortofosforic, H_3PO_4; deci sarea de sodiu a acestui acid are formula Na_3PO_4.

Structura atomilor și legea periodicității. Aparentele abateri la care Mendeleev a recurs pentru a satisface cerințele legii periodicității la clasificarea elementelor apar ca o necesitate logică cînd sînt privite în lumina structurii atomilor.

Numărul atomic. Justețea sistemului periodic al lui Mendeleev a fost confirmată cînd *H. G. J. Moseley* a introdus noțiunea de număr atomic (1913). Moseley a supus unei analize spectrale razele X emise de anticatozi confecționați din diferite substanțe simple.

Razele X, vibrații electromagnetice cu lungimi de undă de ordinul a 10^{-8} cm, rezultă la lovirea unui anticatod cu electroni. Aceștia au energia necesară să expulzeze electroni din straturile din apropierea nucleului atomilor substanței din care este confecționat anticatodul; locurile rămase libere sînt imediat ocupate de electroni din straturile exterioare. Aceste salturi de electroni sînt traduse de linii spectrale (spectre de raze X). Radiațiile emise au frecvențe caracteristice substanței folosite drept anticatod.

Pentru obținerea spectrelor de raze X ale elementelor se folosesc cristale drept rețea de difracție, dat fiind lungimea de undă foarte mică a acestor raze (v. experiența lui *Bragg*).

Spectrele de raze X ale elementelor sînt formate din grupe de linii de intensități diferite, notate cu literele α, β, γ... Cea mai intensivă este linia α, care are lungimea de undă cea mai mare. Mai multe linii spectrale formează o *serie*. Notarea seriilor se face cu literele *K, L, M, N*,... Diferitele serii se deosebesc prin structura lor; dar aceeași serie la diferite elemente are structură analogă.

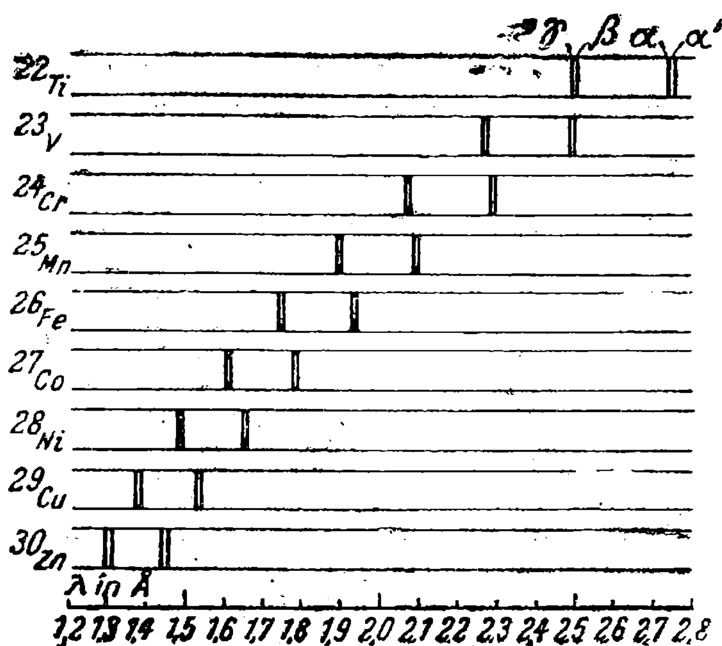


Fig. 56. Liniile seriei *K* din spectrele de raze X ale unor elemente cu numere de ordine între 22 și 30.

Constatînd după spectrele de raze X ale elementelor (fig. 56) că, cu cît crește masa atomică a elementului, liniile spectrale se deplasează spre lungimi de

undă mai mici (frecvențe mai mari), Moseley a stabilit relația liniară între rădăcina pătrată a frecvenței ν a unei linii spectrale și numărul atomic Z, al elementului respectiv :

$$\sqrt{\nu} = a(Z - \sigma),$$

unde a este o constantă de proporționalitate pentru toate seriile spectrului ($2,47 \cdot 10^{15}$) iar σ, o constantă pentru toate liniile unei serii anumite (de exemplu, pentru seria K, $\sigma = 1,0$).

Cu ajutorul acestei relații, cunoscută ca *legea lui Moseley*, din lungimile de undă ale liniilor spectrelor de raze X s-au determinat numerele atomice, Z, pentru diferitele elemente din sistemul periodic. Aceste numere corespund cu totul numerelor care indică locul elementelor din clasificarea lui Mendeleev ; în afară de aceasta, au dispărut aparentele nepotriviri constante la așezarea unor elemente în ordinea maselor atomice (Ar-K ; Co-Ni ; Te-J ; Pa-Th). Deci numărul atomic al unui element este identic cu numărul de ordine al acelui element în sistemul periodic.

Prin măsurătorile efectuate, Moseley, pe lîngă faptul că a adus o confirmare a valabilității numerelor atomice derivate din sistemul periodic, a verificat ordinea așezării elementelor din grupa lantanidelor, elemente atît de greu de deosebit între ele, încît se pusese problema dacă în adevăr lantanidele sînt elemente diferite.

Determinarea numerelor de ordine ale elementelor cu ajutorul spectrelor de raze X, permițînd stabilirea tuturor locurile din sistemul periodic, a prevăzut și posibilitatea existenței unor elemente încă nedescoperite. Astfel, în seria elementelor de la hidrogen la uraniu, Moseley a arătat că sînt lipsă șase elemente, cu numerele de ordine 43, 61, 72, 75, 85 și 87. Două din aceste elemente au fost descoperite ulterior ca fiind specii atomice stabile, și anume *hafniul* (72) și *reniul* (75). Astăzi se cunosc și celelalte patru elemente : *tehnețiu*, *promețiu*, *astatin* și *franciu*, care sînt radioactive, — fie ca membri din familii radioactive naturale, fie ca produse de reacții nucleare.

Marea importanță a ipotezei lui Moseley din punctul de vedere al structurii atomice constă în concepția sa că numărul atomic al unui element este identic numeric cu sarcina electrică pozitivă a nucleului. Unitatea de electricitate pozitivă este sarcina protonului și pe această bază nucleul de hidrogen are sarcina $+1$; valoarea crește cu o unitate cînd se trece de la un element la următorul în seria elementelor.

Deci, datorită lui Moseley s-a introdus o modificare în baza clasificării elementelor; locul masei atomice l-a luat numărul atomic. Ca urmare, clasificarea elementelor în succesiunea stabilită de Mendeleev a încetat să fie o construcție logică ; ea a devenit o clasificare naturală a elementelor : *în sistemul periodic, elementele sînt așezate într-o succesiune riguroasă, în ordinea crescîndă a sarcinilor nucleelor atomice*. Ca urmare, în formularea actuală, legea periodicității se exprimă astfel : *proprietățile elementelor chimice depind de structura atomului și variază în mod periodic cu numărul atomic.*

Structura învelişului electronic şi legea periodicităţii. Variaţia periodică a proprietăţilor elementelor este legată de modificările în structura învelişurilor electronice ale atomilor.

Elementul cu numărul de ordine 1 este hidrogenul, care are un singur electron în stratul K, ($n = 1$); îi urmează heliul, cu numărul de ordine 2, care are doi electroni în stratul K. Aceste două elemente formează perioada 1 a sistemului.

Cu litiul, elementul cu numărul de ordine 3, începe completarea celui de-al doilea strat electronic, — stratul L, ($n = 2$), — care se completează cu cîte un electron pe măsură ce creşte numărul de ordine al elementului, pînă la neon. Toate elementele la care are loc completarea stratului electronic L formează perioada 2 a sistemului.

În mod similar sînt alcătuite învelişurile electronice ale elementelor perioadei 3, în sensul că la elementele de la sodiu pînă la argon se completează stratul electronic M, ($n = 3$) cu cîte un electron.

Completarea straturilor electronice ale elementelor din perioada 4 nu urmează însă în aceeaşi măsură regularitatea observată la elementele din perioadele mici. La potasiu începe completarea stratului electronic N, completare care se opreşte însă la calciu. La elementele următoare, — de la scandiu pînă la cupru —, se completează treptat nu ultimul strat electronic, — stratul N, ($n = 4$), — care rămîne cu doi electroni (sau chiar numai cu unul), ci penultimul strat, stratul M, astfel încît cuprul are 18 electroni pe stratul M. La elementele după cupru continuă însă completarea stratului N, care în cazul kriptonului are opt electroni.

Completarea straturilor electronice ale elementelor din perioada 5 se face analog elementelor perioadei 4, adică la rubidiu începe completarea stratului O, ($n = 5$). Această completare se întrerupe de la itriu pînă la argint, cînd elementele cuprinse în acest interval îşi completează stratul penultim, stratul N; de la argint la xenon urmează din nou completarea stratului electronic exterior, stratul O.

La elementele din perioadele 6 şi 7, distribuţia electronilor pe nivelele respective se face analog (tabela 10), cu deosebirea însă că la 14 elemente după lantan se completează stratul antepenultim, — stratul N, — pînă la 32 electroni, după cum la elementele după actiniu începe completarea stratului O.

Tabela 10

Perioadele	Elementele din perioade şi numerele lor atomice	Numărul electronilor pe straturi						
		K	L	M	N	O	P	Q
1	1H→2He	1→2						
2	3Li→10Ne	2	1→8					
3	11Na→18Ar	2	8	1→8				
4	19K→36Kr	2	8	8→18	1→8			
5	37Rb→54Xe	2	8	18	8→18	1→8		
6	55Cs→86Rn	2	8	18	18→32	8→18	1→8	
7	87Fr→103Lr	2	8	18	32	18→32	8	1→2

Se observă că la elementele din perioadele mari are loc, pe lîngă completarea stratului electronic exterior, şi completarea unor straturi electronice interioare.

Pentru a înţelege configuraţia electronică a atomilor elementelor în succesiunea lor în sistemul periodic, trebuie să se ţină seamă de principiile

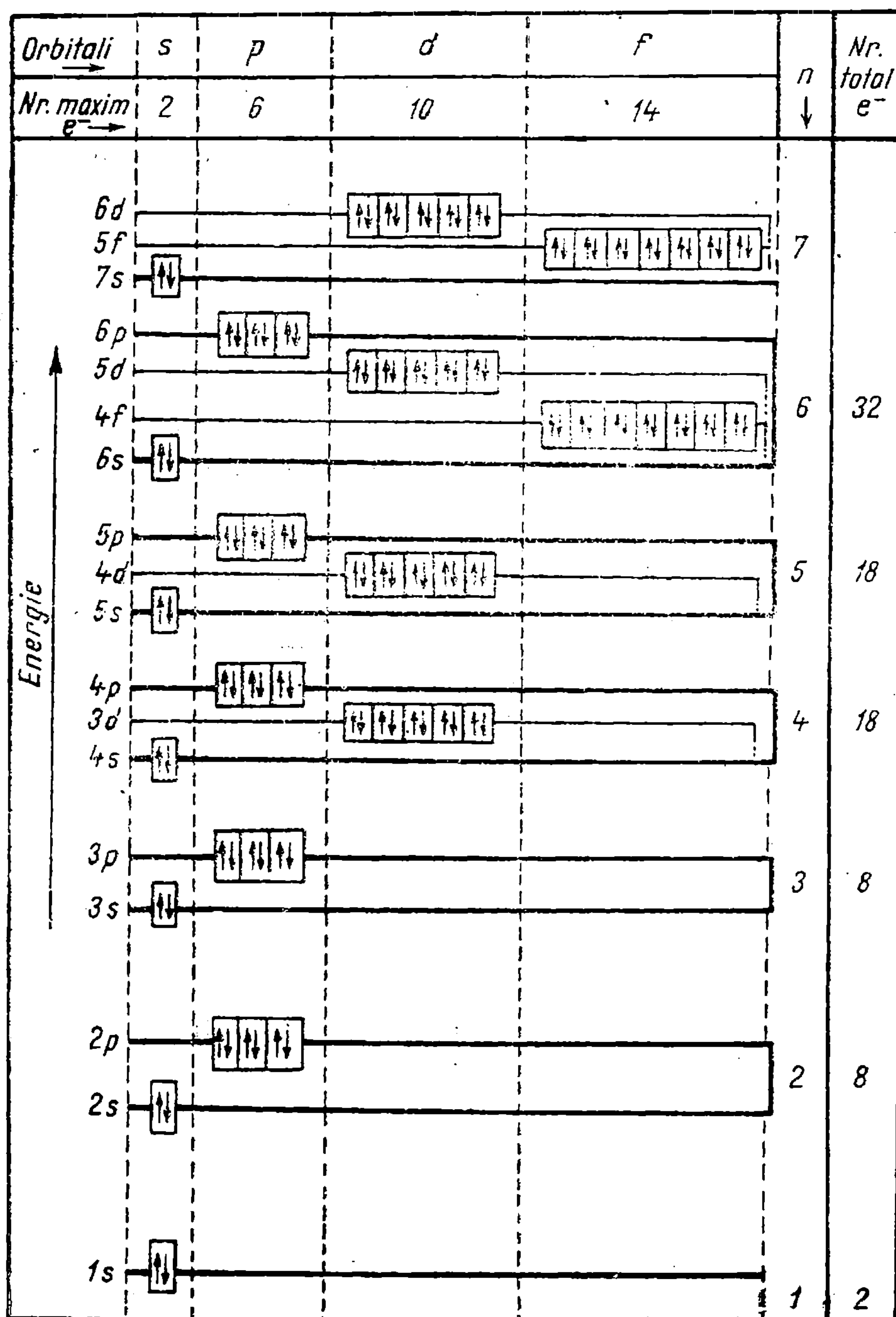


Fig. 57. Distribuţia electronilor în orbitalii atomici în ordinea aproximativă a creşterii nivelelor de energie.

menţionate în capitolul precedent : principiul de excludere a lui Pauli şi regula lui Hund.

Starea normală a unui atom este starea în care are energia minimă; ca urmare, electronul în plus care se adaugă electronilor precedenți, cînd se trece de la un element la următorul, în ordinea creșterii numărului atomic, adică *electronul distinctiv*, se așază într-un orbital de energie cît mai mică, ca fiind cel mai stabil. În fig. 57 este reprezentată distribuția electronilor în orbitalii atomici în ordinea aproximativă a creșterii nivelelor de energie.

Se observă că succesiunea este: $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, \ldots$ Această reprezentare are o bună aproximație față de realitate. (Există însă unele excepții observate la regula așezării electronilor în orbitali.)

La primul element din sistemul periodic, hidrogenul, atomul conține un singur electron corespunzător la $n = 1$ și $l = 0$, adică acest unic electron este $1s$ (v. tabela 4). Starea fundamentală a atomului de heliu, care are doi electroni pe același orbital ($n = 1$ și $l = 0$), corespunde configurației $1s^2$. Acești doi electroni au, conform principiului lui Pauli, spin antiparalel. Ei formează stratul K, care rămîne neschimbat la elementele ce urmează după heliu.

Cu al treilea element, litiul, începe stratul L. Cum al treilea electron corespunde la $n = 2$ și $l = 0$, configurația electronică a atomului de litiu este $1s^22s^1$. La al patrulea element, beriliul, configurația electronică a atomului este $1s^22s^2$. Cum orice orbital s nu poate fi ocupat de mai mult de doi electroni, la atomul de bor, al cincilea electron, care are $n = 2$ și $l = 1$, se găsește în orbitalul următor, și anume în $2p$; configurația electronică a atomului de bor este deci $1s^22s^22p^1$. Configurația electronică a atomului de carbon, al șaselea element în sistemul periodic, este $1s^22s^22p^2$ (cei doi electroni $2p$ sînt necuplați și se găsesc în doi orbitali diferiți p_x, p_z, conform regulii lui Hund). Tot așa, la atomul de azot, al șaptelea element din sistem, care are configurația electronică $1s^22s^22p^3$, cei trei electroni $2p$ sînt necuplați și se găsesc în cei trei orbitali p_x, p_y, p_z. La atomul de oxigen, care are configurația electronică $1s^22s^22p^4$, electronii $2p$ sînt: doi cuplați în orbitalul p_x și doi necuplați în orbitalii p_y, p_z. La atomul de fluor sînt două perechi de electroni $2p$ cuplați (în orbitalii p_x, p_y) și un electron necuplat (în orbitalul p_z). Ultimul element din perioada 2, neonul, cu configurația electronică $1s^22s^22p^6$, are toți electronii cuplați, configurație de mare stabilitate, care conferă elementului respectiv o inerție chimică. Stratul L astfel completat rămîne neschimbat la toate elementele care urmează neonului.

Completarea cu electroni a orbitalilor cu $n = 3$ se face analog, așa încît atomul de sodiu, primul element din perioada 3, are configurația electronică $1s^22s^22p^63s^1$, iar atomul de argon, ultimul element din perioadă, are configurația electronică $1s^22s^22p^63s^23p^6$.

Cu perioada 4 începe ocuparea cu electroni a orbitalului $4s$, cu un electron la atomul de potasiu și cu doi electroni la atomul de calciu. La elementele următoare calciului, electronul distinctiv nu se mai așază însă într-un orbital $4p$, ci într-un orbital $3d$, ținînd seamă că acesta are o energie

mai mică decît orbitalul $4p$. Prin urmare, începînd cu elementul scandiu, electronul distinctiv completează un strat interior al atomului în loc să completeze un strat exterior. Cum în total pot exista zece electroni d (așezați în cinci orbitali), numai după ce atomii elementelor de la scandiu la zinc completează succesiv orbitalii $3d$, începe completarea cu electroni a orbitalilor $4p$ (din nivelul de energie N).

Elementele la care are loc completarea cu electroni a orbitalilor d se numesc *elemente de tranziție* (sau *elemente tranziționale*).

În mod asemănător se produce și completarea cu electroni a stratului O, cu $n = 5$. Astfel, perioada 5 conține de asemenea 18 elemente (ca și perioada 4), din care zece sînt elemente de tranziție (la atomii acestor elemente electronii completează întîi orbitalii $4d$, înainte de orbitalii $5p$. Ea se termină cu xenonul, la care stratul electronic exterior al atomului are configurația $5s^2 5p^6$.

Perioada 6, cea mai mare dintre toate perioadele din sistem, conține 32 elemente, din care la 14 elemente electronul distinctiv completează după orbitalii $6s$, orbitalii $4f$ (adică din stratul antepenultim). Aceste 14 elemente sînt *lantanidele*. La elementele următoare lantanidelor continuă completarea cu electroni a orbitalilor $5d$ și apoi a orbitalilor $6p$.

În mod analog, perioada 7 cuprinde 14 elemente la care, după completarea cu electroni a orbitalului $7s$, se ocupă cu electroni orbitalii $5f$. Aceste 14 elemente sînt *actinidele*.

Comparînd așezarea elementelor în sistemul periodic al lui Mendeelev, se constată că *numărul perioadei în care se află elementul este egal cu numărul straturilor electronice ale atomului său, iar numărul de ordine al elementelor este egal cu numărul electronilor lor.*

Structura electronică este și o confirmare a justeței inversiunilor maselor atomice întîlnite la așezarea elementelor în sistem (K - Ar ; Co - Ni ; Te - J), a așezării într-un singur loc a lantanidelor și, de asemenea, a actinidelor, cum și așezarea gazelor rare în grupa a VIII-a principală.

Structura electronică explică și variația periodică a proprietăților chimice ale elementelor din sistem. Este cunoscut că proprietățile chimice sînt determinate de configurația electronică a atomilor elementelor. Or, din studiul structurii electronice a elementelor se observă că, după un număr de elemente, configurația stratului electronic exterior se repetă.

Pe baza celor arătate se poate înțelege caracterul periodic al clasificării elementelor. Elementele așezate în aceeași grupă au un schelet electronic diferit, dar un strat periferic identic, așa încît structurile electronice ale tuturor elementelor pot fi încadrate într-un număr unic de structuri electronice pe grupe. Proprietățile care depind mai ales de stratul exterior de electroni trebuie să fie analoge pentru elementele din aceeași grupă. Este cazul proprietăților chimice.

O deosebită influență asupra variației proprietăților chimice are modul cum se face completarea straturilor electronice. Proprietățile chimice ale unui element sînt influențate în cea mai mare măsură de structura stratului electronic exterior, mai puțin de structura stratului electronic penultim și,

în cea mai mică măsură, de structura stratului electronic antepenultim. De aceea, în perioadele mici, proprietățile elementelor diferă destul de mult între ele (de exemplu oxigenul de fluor); în perioadele mari, elementele ale căror atomi își completează stratul electronic penultim sînt mai asemănătoare (de exemplu cobaltul și nichelul), iar cele ale căror atomi își completează stratul electronic antepenultim (de exemplu, lantanidele) sînt aproape identice din punct de vedere chimic.

În concluzie, se pot distinge trei tipuri de structuri electronice:

1. *Structuri electronice la care electronul distinctiv se găsește în stratul exterior* (care poate conține 1 — 8 electroni). Elementele respective sînt cuprinse în subgrupele principale din sistemul periodic.

Configurațile electronice ale atomilor respectivi pot fi reduse la un număr mic de structuri electronice de grupă: ns^1 pentru subgrupa I principală, ns^2 pentru subgrupa a II-a principală, ns^2np^1 pentru subgrupa a III-a principală și așa mai departe pînă la ns^2np^6 pentru subgrupa a VIII-a principală. (Prin n s-a notat numărul stratului exterior, v. tabela 11).

Tabela 11

Configurația electronică a elementelor

Grupa	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Configurație electronică	ns^1	ns^2	$ns^2\ np^1$	$ns^2\ np^2$	$ns^2\ np^3$	$ns^2\ np^4$	$ns^2\ np^5$	$ns^2\ np^6$
Elementele normale	H Li Na K Rb Cs Fr	Be Mg Ca Sr Ba Ra	B Al Ga In Tl	C Si Ge Sn Pb	N P As Sb Bi	O S Se Te Po	F Cl Br J At	He Ne Ar Kr Xe Rn
	Cu Ag Au	Zn Cd Hg						
			$(n-1)d^1ns^2$	$(n-1)d^2ns^2$	$(n-1)d^3ns^2$	$(n-1)d^4ns^2$	$(n-1)d^5ns^2$	$(n-1)d^{6\cdots}{}_{3}ns^2$
Elementele de tranziție			Sc Y La Ac	Ti Zr Hf	V Nb Ta	Cr Mo W	Mn Tc Re	Fe, Co, Ni Ru, Rh, Pd Os, Ir, Pt

	$(n-2)f^{1\cdot\cdot 14}(n-1)d^1ns^2$													
Lantanide	Ce,	Pr,	Nd,	Pm,	Sm,	Eu,	Gd,	Tb,	Dy,	Ho,	Er,	Tm,	Yb,	Lu
Actinide	Th,	Pa,	U,	Np,	Pu,	Am,	Cm	Bk,	Cf,	Es,	Fm,	Md,	No,	Lr

Observație. La unele elemente ca: Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, structura electrolitică este puțin diferită de cea indicată în tabelă.

Configurația electronică a atomilor elementelor din subgrupa a VIII-a principală fiind de mare stabilitate, elementele vecine acestei grupe tind să dobîndească o asemenea structură. Astfel, elementele din subgrupele principale VII, VI și V au tendința de a accepta 1, 2, 3 electroni pentru a trece la configurația stabilă a gazului rar din perioada respectivă ($1s^2$ la heliu ; ns^2np^6 la celelalte gaze rare). Așa se explică și caracterul electronegativ al elementelor din ultimele subgrupe principale din sistemul periodic. Elementele din subgrupele I, II, III principale manifestă tendință de a ceda 1, 2, 3 electroni pentru a trece la configurația stabilă a gazului rar din perioada precedentă. Așa se explică și caracterul electropozitiv al elementelor din primele subgrupe principale din sistemul periodic.

2. *Structuri electronice la care electronul distinctiv de găsește în penultimul strat* (care poate conține 9—18 electroni). Elementele respective sînt cuprinse în subgrupele secundare din sistemul periodic ; sînt elementele de tranziție.

Configurațiile electronice ale atomilor respectivi au structura identică $(n-1)d^x$; ns^2, adică în ultimul strat (n) se găsesc 2 electroni s, iar în penultimul strat ($n-1$) se pot găsi 1 pînă la 10 electroni d. Deci atomii elementelor de tranziție conțin, în afară de stratul exterior incomplet, și un strat interior în curs de completare.

Atomii elementelor de tranziție pot ceda electronii din stratul exterior (ns^2) formînd ioni bivalenți electropozitivi ; în afară de aceasta mai pot ceda pînă la 5 electroni d din penultimul strat. Așa se explică, de exemplu, existența ionilor Sc^{3+}, Ti^{4+}, V^{5+}, Cr^{6+}; Mn^{7+}.

3. *Structuri electronice la care electronul distinctiv se găsește în antepenultimul strat* (care poate conține 19—32 electroni). Elementele respective formează grupa lantanidelor (în perioada 6) și grupa actinidelor (în perioada 7).

Configurațiile electronice ale atomilor acestor elemente au structura identică : $(n-2)f^x$; $(n-1)d^1$; ns^2, adică în ultimul strat (n) se găsesc 2 electroni s, în penultimul strat ($n-1$) se găsește un electron d, iar în antipenultimul strat ($n-2$) se pot găsi 1—14 electroni f. Deci, atomii elementelor din grupa lantanidelor sau a actinidelor conțin două straturi periferice incomplete și un strat, antipenultim, în curs de completare.

Configurația electronică a straturilor exterioare explică trivalența obișnuită a elementelor respective prin cedarea a trei electroni [ns^2 și $(n-1)d^1$] cum și, uneori, comportarea ca ioni bivalenți (prin cedarea numai a celor 2 electroni ns^2).

9

LEGĂTURI CHIMICE

Valența unui element este o proprietate foarte importantă a elementelor, deoarece constituie baza formării moleculelor substanțelor. Natura valenței și modul de formare a moleculelor a început să fie înțeleasă însă numai după dezvoltarea teoriei structurii electronice a atomului.

O dată cu apariția concepțiilor electronice s-a dovedit că legăturile chimice dintre atomii din molecule sînt datorite electronilor.

Teoria electronică a valenței, în special în dezvoltarea ei mecanică-cuantică, a lămurit în mod rațional un bogat material faptic. Fundamentarea teoriei electronice a valenței a fost dată de *W. Kossel* și *G. N. Lewis*, in 1916, care, în mod independent, au observat importanța gazelor rare în sistemul periodic cu privire la stabilitatea și proprietăților speciale ale unor configurații electronice complete.

Teoria electronică a valenței se fundamentează pe principiul că transformările chimice ale atomilor sînt datorite tendinței acestora de a-și modifica stratul exterior de electroni, astfel încît să dobîndească configurație stabilă de gaz rar (sau cît mai apropiată de ea).

Configurația electronică a gazelor rare este foarte stabilă. Cu excepția atomului de heliu, al cărui înveliș electronic este format din doi electroni, adică un dublet (configurația s^2), la toate celelalte gaze rare, atomii conțin in stratul electronic exterior opt electroni, adică un octet (configurația s^2p^6).

Atomii care au configurație diferită de aceasta, deci mai puțin stabilă, manifestă tendința să și-o stabilizeze. După modul cum se realizează configurația de gaz rar se deosebesc: electrovalența și covalența.

Electrovalența. După teoria electronică a valenței a lui W. Kossel (1916), unele combinații chimice se formează prin atracția electrostatică a ionilor cu sarcini de semn contrar rezultați în urma unui transfer de electroni între doi atomi. De exemplu, formarea clorurii de sodiu poate fi interpretată drept un transfer al unui electron de la atomul de sodiu la

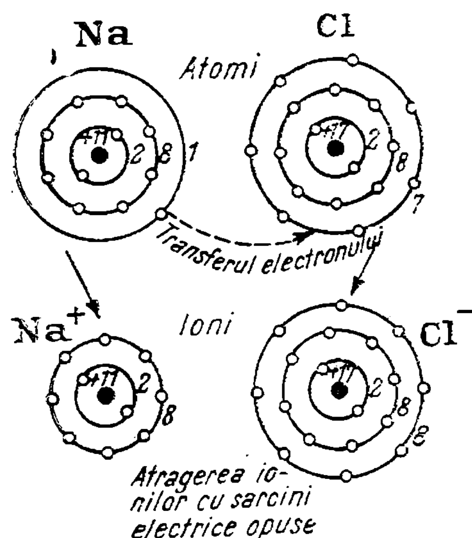
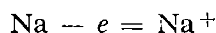


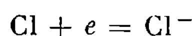
Fig. 58. Formarea legăturii electrovalente la clorura de sodiu.

atomul de clor. Atomul de sodiu are un electron în stratul exterior și, prin cedarea acestui electron, el devine un ion cu sarcină pozitivă:



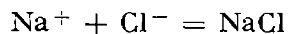
$$Na - e = Na^{+}$$

Atomul de clor, care are șapte electroni în stratul electronic exterior, poate accepta un electron pentru a-și completa octetul și astfel se formează un ion cu sarcină negativă:



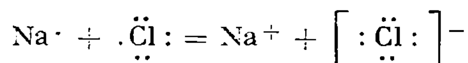
$$Cl + e = Cl^{-}$$

Acești doi ioni, Na^{+} și Cl^{-}, au sarcini egale și de semn contrar; între ei are loc o atracție electrostatică și rezultă clorură de sodiu (fig. 58):



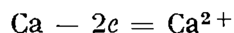
$$Na^{+} + Cl^{-} = NaCl$$

Folosindu-se *formulele electronice*, în care se notează prin puncte electronii de valență ai atomilor participanți, reacția de formare a clorurii de sodiu se poate scrie:



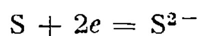
$$Na\cdot + .\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}: = Na^{+} + \left[:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}: \right]^{-}$$

În mod similar, calciul, care are doi electroni pe stratul exterior, poate ceda acești electroni și devine astfel ion bivalent pozitiv:



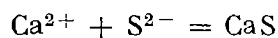
$$Ca - 2e = Ca^{2+}$$

Sulful, avînd șase electroni în stratul exterior, poate accepta doi electroni ca să-și completeze octetul. El este deci un ion bivalent negativ:



$$S + 2e = S^{2-}$$

Ionul de calciu și ionul de sulf sînt particule încărcate cu sarcini electrice egale și de semn contrar; ei se atrag și formează sulfură de calciu:



$$Ca^{2+} + S^{2-} = CaS$$

Pentru ca să rezulte substanțele compuse, numărul de sarcini ale ionilor pozitivi trebuie să fie egal cu numărul de sarcini ale ionilor negativi.

Combinațiile rezultate în urma atracției electrostatice între ioni cu sarcini de semn contrar se numesc combinații ionice.

Legătura rezultată prin transferul de electroni este cunoscută sub numele de legătură electrovalentă (sau heteropolară sau ionică), iar proprietatea atomului de a forma o astfel de legătură se numește electrovalență. Ea este determinată de numărul de electroni pe care atomul îi poate primi sau ceda prin transfer.

La elementele din grupele principale, electrovalența poate fi dedusă ușor din regula octetului de valență; ea este egală cu numărul de electroni

ce trebuie cedați sau acceptați de un atom pentru a dobîndi o configurație cu opt electroni exteriori.

Mărimea electrovalenței ionilor rezultată în urma transferului de electroni este determinată de numărul acestor electroni: numărul de electroni cedați de atomul unui element reprezintă *valența pozitivă* a elementului respectiv, iar numărul de electroni acceptați de atomul unui element reprezintă *valența negativă* a elementului respectiv.

Spre deosebire de elementele din subgrupele principale ale sistemului periodic, ale căror ioni au configurație de gaz rar, elementele de tranziție formează ioni (numai pozitivi) care au stratul exterior incomplet sau ocupat cu 18 electroni. De exemplu, ionul Fe^{3+} are configurația electronică $1s^22s^22p^63s^23p^63d^5$ sau ionul Cu^+ are configurația electronică $1s^22s^22p^62d^{10}$.

Ionii sînt în general mai stabili decît atomii respectivi. Stabilitatea lor scade însă pe măsură ce crește diferența între numărul sarcinilor nucleare (Z) și numărul de electroni din înveliș. De aceea, stabili sînt ionii pozitivi mono-, bi- și chiar trivalenți. (Ionii pozitivi cu volum mic și sarcină mare au tendința de a forma covalențe.) Tot așa, stabili sînt ionii negativi monovalenți; cei bi- și trivalenți pot exista numai în stare solidă. Astfel, de exemplu, carbonul are o tendință accentuată de a forma covalențe și extrem de redusă de a forma ioni. Ionul C^{4+}, care ar avea numai doi electroni în stratul K și un volum mai mic decît atomul de heliu (sarcina mult mai mare a nucleului, $+6$, ar atrage puternic cei doi electroni) nu se cunoaște, iar ionul C^{4-} se întîlnește numai în două combinații, carbura de beriliu (CBe_2) și carbura de aluminiu (C_3Al_4), care există numai în stare solidă.

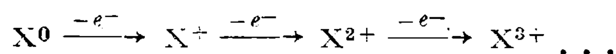
Legătura electrovalentă nu este decît o atracție electrostatică. Fiecare ion pozitiv este înconjurat de ioni negativi și fiecare ion negativ este înconjurat de ioni pozitivi. De aceea, formula clorurii de sodiu ar trebui scrisă corect Na^+Cl^-.

Fiind de natură electrostatică, legătura electrovalentă nu este o legătură rigidă. Ionii uniți prin această legătură nu au o poziție fixă unii față de alții. În stare topită sau în soluție, ei sînt independenți, mișcîndu-se liber (v. „Disociația electrolitică"). În cristale, ionii sînt orînduiți în mod regulat, formînd rețele cristaline ionice; ei ocupă anumite poziții în jurul cărora pot oscila (v. „Structura substanțelor solide").

Combinațiile ionice se deosebesc de alte combinații prin anumite proprietăți: sînt substanțe solide, cu punct de topire ridicat (de exemplu clorura de sodiu se topește la 801°C), conduc curentul electric în topitură sau soluție etc.

Schimburile de energie la formarea legăturilor ionice. Stabilirea unei legături chimice între doi atomi este însoțită de o schimbare de energie. Astfel, formarea unui ion pozitiv dintr-un atom neutru necesită un consum de energie (este un proces endoterm). Această energie, numită *energie de ionizare*, este cu atît mai mare cu cît electronul respectiv este mai puternic reținut în atom. Se reamintește energia de ionizare a hidrogenului, 314,4 kcal, adică 13,6 eV/atom-gram. Sodiul are energia de ionizare 5,38 eV (118,0 kcal/atom-gram). La îndepărtarea unui al doilea electron și apoi

a unui al treilea electron din ato adică pentru a provoca ionizarea multiplă a unui element :


$$X^0 \xrightarrow{-e^-} X^+ \xrightarrow{-e^-} X^{2+} \xrightarrow{-e^-} X^{3+} \ldots$$

energia de ionizare crește mult datorită intensificării atracției electrostatice a ionului pozitiv format ; energiile de ionizare succesivă cresc în mod progresiv (tabela 12). De exemplu, pentru formarea ionului Be^{2+}, energia de ionizare este 9,32 + 18,21 = 27,53 eV (594,5 kcal/atom-gram), iar pentru ionul Al^{3+}, energia de ionizare este 5,98 + 18,82 + 28,44 = 53,24 eV (1 223 kcal/atom-gram).

Tabela 12

Energia de ionizare pentru îndepărtarea succesivă a primilor electroni din atomii unor elemente (în eV/atom-gram)

Elementul		primul	al 2-lea	al 3-lea	al 4-lea	al 5-lea electron
Z	Simbolul					
1	H	13,595				
2	He	24,58	54,4			
3	Li	5,39	75,62	122,42		
4	Be	9,32	18,21	153,5	217,7	
5	B	8,30	15,15	37,75	259,3	340,1
6	C	11,26	24,38	47,26	67,48	392,0

Acceptarea unui electron de către un atom pentru formarea unui ion negativ este însoțită, în general, de degajare de energie (procesul este exoterm). Această energie, numită *afinitate pentru electron*, provine din cuplarea spinului electronului acceptat cu spinul partenerului său de pe un orbital din atom ocupat inițial de un singur electron. De exemplu, afinitatea pentru electron (în kcal/atom-gram) a hidrogenului este H^- 32,2, iar a halogenilor : F^- 81,7 ; Cl^- 92,5 ; Br^- 87,1 ; J^- 79,2. Electrovalența maximă este dată de numărul de electroni cu spin necuplat. La formarea însă a ionului O^{2-} sau a ionului S^{2-}, de exemplu, repulsia electrostatică manifestată între ionul O^-, respectiv S^- și cel de-al doilea electron întrece energia cîștigată la cuplarea spinilor electronilor, așa încît afinitatea pentru electron devine un proces endoterm (—166 kcal pentru O^{2-}, respectiv —79,5 kcal pentru S^{2-}).

La formarea unei legături electrovalente între o pereche de atomi izolați, M, X, numai o parte din energia de ionizare I a metalului M este, în general, compensată de afinitatea pentru electron E a atomului de nemetal, X ; diferența de energie este $\Delta U = + I_M - E_X$. Atît timp cît ionii rămîn izolați, întregul proces este endoterm. Însă, cînd se formează molecula unei sări binare în stare de vapori, datorită atracției dintre ioni are loc un cîștig de energie electrostatică. De exemplu, la halogenurile me-

talelor alcaline, această energie este de ordinul a 100 kcal/mol și deci suficientă să compenseze cheltuiala de energie în procesul de ionizare.

Mult mai importantă însă decît constituția unei moleculé izolate a unei sări în stare de vapori este comportarea sărurilor în stare solidă sau în soluție. În ambele aceste stări, în balanța energetică intervin factori care caută să stabilizeze legătura ionică, și anume : *energia de rețea a cristalului* (v. „Starea solidă") respectiv *energia de solvatare* a ionilor într-un dizolvant polar (v. „Dizolvarea").

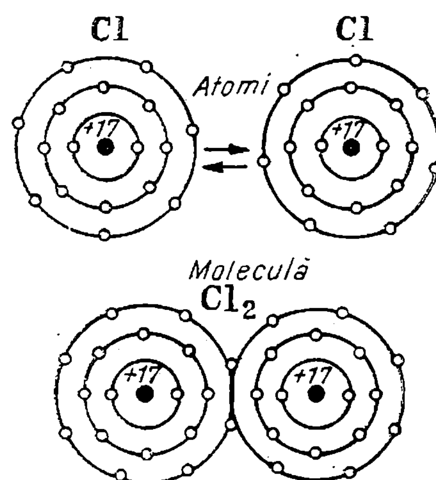
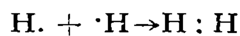


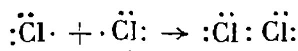
Fig. 59. Formarea moleculei de clor.

Covalența. La majoritatea substanțelor, atomii din molecule nu sînt menținuți împreună de forțe electrostatice. Astfel, la moleculele formate din atomi identici : H_2, Cl_2, Br_2 etc., atomii sînt legați între ei prin participarea a cîte unui electron din partea fiecărui atom, formînd o pereche de electroni comuni între cei doi atomi. Ca urmare, fiecare dintre atomi își completează octetul (sau dubletul), dobîndind astfel configurația electronică stabilă a unui gaz rar. Aceasta este teoria electronică a valenței elaborată de *G. Lewis* (1916) și dezvoltată apoi de *I. Langmuir* (1919).

De exemplu, în cazul moleculei de hidrogen, fiecare atom de hidrogen participă cu unicul său electron la formarea unei perechi de electroni comuni ; în modul acesta, fiecare dintre cei doi atomi de hidrogen are în orbitalul 1*s* doi electroni, adică are aceeași configurație electronică ca și heliul :

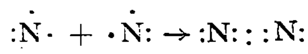


În mod similar se formează și molecula clorului. Fiecare atom liber are șapte electroni exteriori ; în moleculă însă, doi electroni devin comuni (formînd o pereche), astfel încît fiecare din atomi are un octet electronic (fig. 59) :



(În sistemul de notație cu formule electronice, fiecărei liniuțe de valență îi corespunde o pereche de electroni, reprezentată prin două puncte și notată între simbolurile elementelor componente.)

Unii atomi formează molecule cu participarea mai multor electroni ; de exemplu în molecula de azot, atomii sînt legați prin trei perechi de electroni, adică prin o legătură triplă :

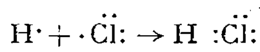


Cu cele trei perechi de electroni comuni, fiecare atom de azot își completează octetul.

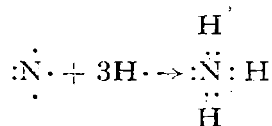
Combinațiile rezultate în urma punerii în comun a unor perechi de electroni între doi atomi se numesc combinații covalente.

Legătura formată datorită participării în comun a electronilor proveniți de la doi atomi diferiți se numește legătură covalentă (sau homeopolară sau atomică), iar proprietatea atomului de a forma o astfel de legătură se numește covalență.

Dar nu numai atomii aceluiași element pot fi legați prin covalență, ci și atomii unor elemente diferite, care însă nu au proprietăți chimice prea deosebite, cum ar fi atomii a două nemetale. De exemplu, în molecula de acid clorhidric gazos, clorul este legat de hidrogen printr-o covalență. Clorul, avînd șapte electroni pe stratul exterior, necesită un singur electron pentru formarea octetului; acest electron este pus la dispoziție de către atomul de hidrogen, astfel încît se formează o pereche de electroni comuni:



La formarea amoniacului prin combinarea azotului cu hidrogenul, atomul de azot, care are cinci electroni în stratul exterior, formează cu electronii a trei atomi de hidrogen, trei perechi de electroni comuni:



În moleculele de acid clorhidric și amoniac, fiecare atom de hidrogen are configurația stabilă a heliului, iar atomul de clor, respectiv atomul de azot, are octetul stabil.

Regula octetului se aplică riguros numai la elementele din prima perioadă mică (Be, B, C, N, O, F). Pentru acestea, de altfel, principiul lui Pauli limitează numărul orbitalilor la patru, ținînd seamă că stratul electronic exterior al acestor atomi este stratul *L*, care poate conține cel mult opt electroni.

Atomii elementelor din perioadele următoare pot forma însă combinații și cu participarea a 10, 12, 14, 16 electroni, de exemplu SF_6. Explicația constă în posibilitatea folosirii și a unor orbitali *d* la formarea legăturilor covalente.

Spre deosebire de legătura electrovalentă, legătura covalentă este rigidă și de obicei orientată în spațiu; atomii sînt legați fix între ei, la distanțe anumite, formînd unghiuri fixe între ei. Din această cauză, moleculele ale căror atomi sînt legați prin legături covalente sînt foarte stabile, astfel încît pentru desfacerea lor în atomi este necesară o cantitate foarte mare de energie.

Cum formarea legăturii covalente nu se face prin transfer de electroni, înseamnă că moleculele rezultate nu conțin ioni.

În stare de vapori sau în soluție, moleculele se comportă ca un întreg, iar în stare solidă formează rețele cristaline moleculare (v. „Starea solidă").

Combinațiile covalente au puncte de topire și de fierbere joase, iar cînd sînt solubile în apă, soluțiile respective nu conduc curentul electric. Legăturile covalente se întîlnesc în mai toate moleculele combinațiilor organice și ale substanțelor în stare gazoasă la temperatura obișnuită.

Electronegativitatea elementelor. Atît potențialele de ionizare cît și afinitățile pentru electron pot fi considerate expresii mai mult sau mai puțin cantitative ale unei proprietăți generale a elementelor, denumită *electronegativitate*, care reprezintă tendința unui atom să atragă electroni. Astfel, de exemplu, metalele alcaline au electronegativități foarte mici, pe cînd nemetalele tipice, cum este oxigenul, manifestă electronegativități mari. Interacțiunea între un atom cu electronegativitate mică și un atom cu electronegativitate mare constituie un transfer de electroni care duce la formarea de legături electrovalente, pe cînd interacțiunea între doi atomi de electronegativitate înaltă duce la o legătură prin formarea unei perechi de electroni comuni, adică o covalență.

Valorile numerice ale electronegativităților diferitelor elemente pot fi stabilite pe diferite căi:

S. R. Mulliken consideră ca măsură cantitativă pentru electronegativitatea unui element, media dintre energia de ionizare și afinitatea pentru electron: $(I + A)/2$.

L. Pauling consideră că diferența dintre electronegativitățile x_A, x_B a două elemente determină energia care se eliberează cînd legături covalente între atomi de același fel sînt înlocuite prin legături covalente între atomi diferiți. Astfel dacă D_{AA}, D_{BB}, D_{AB} reprezintă energiile de disociere a unei legături simple în perechile respective de atomi $A-A$, $B-B$, $A-B$, scara electronegativităților este definită de relația: $D_{AB} = 1/2(D_{AA} + D_{BB}) + 23{,}06(x_A - x_B)^2$, energiile fiind măsurate în kcal/atom-gram.

Valorile electronegativităților determinate după cele două căi sînt în bună concordanță tabela 13).

În așezarea elementelor din sistemul periodic, electronegativitatea scade în perioadă cu creșterea numărului grupei și în grupă cu creșterea numărului atomic.

Elementele reacționează cu atît mai ușor între ele cu cît diferența dintre electronegativitățile lor este mai mare.

Diferențele de electronegativitate sînt o indicație a polarizării unei legături covalente, adică a măsurii în care electronii sînt inegal repartizați între o pereche de atomi diferiți.

Molecule polare și molecule nepolare. În orice moleculă există sarcini pozitive, cuprinse în nucleu, și sarcini negative, reprezentate prin electroni.

Tabela 13

Electronegativitățile unor elemente, în kcal/mol

Elementul	După Pauling	După Mulliken
H	2,1	—
Li	1,0	0,94
Be	1,5	1,46
B	2,0	2,01
C	2,5	2,63
N	3,0	2,33
O	3,5	3,17
F	4,0	3,91
Na	0,9	0,93
Mg	1,2	1,32
Al	1,5	1,81
Si	1,8	2,44
P	2,1	1,81
S	2,5	2,41
Cl	3,0	3,00

Toate sarcinile electrice de același semn pot fi considerate concentrate într-un „centru al sarcinilor electrice".

În moleculele în care o legătură covalentă leagă atomi identici, perechea de electroni aparține în aceeași măsură ambilor atomi, iar centrele sarcinilor electrice pozitive și negative din moleculă se suprapun; moleculele respective se numesc *nepolare*. Este cazul moleculelor H_2, Cl_2, N_2.

Dacă cei doi atomi uniți prin covalență nu sînt identici, perechea de electroni este atrasă mai mult spre atomul care are o afinitate mai mare pentru electroni (totuși nu atît încît să formeze ioni separați).

Deplasarea electronilor înseamnă însă deplasarea centrului sarcinilor negative din interiorul moleculei. Ca urmare, unul din atomi capătă o sarcină pozitivă, pe cînd celălalt atom, o sarcină negativă (legătura covalentă devine o legătură polară). De exemplu, în legătura H—Cl, perechea de electroni este mai mult atrasă spre atomul de clor, care capătă astfel un surplus de sarcină negativă. *Moleculele în care centrul sarcinilor negative nu se suprapune peste centrul sarcinilor pozitive se numesc molecule polare*; ele sînt *dipoli electrici*. Într-o astfel de moleculă, centrul sarcinilor pozitive formează polul pozitiv al moleculei, iar centrul sarcinilor negative formează polul negativ al moleculei. *Produsul dintre sarcina electrică și distanța dintre cei doi poli se numește moment electric* sau *dipolmoment*; el se notează cu μ și se exprimă în Debye [1]). Deoarece sarcina electronului este $4{,}8 \cdot 10^{-10}$ u.e.s. și distanțele interatomice în molecule sînt de ordinul 10^{-8} cm, rezultă că momentul electric al unei molecule formată din perechi de ioni este 5—10 D.

Valorile momentului electric al unei molecule pot da indicații asupra tipului de legătură, cum și asupra configurației moleculelor. Astfel, dacă s-ar considera că acidul clorhidric ar fi alcătuit din ionii H^+ și Cl^- și ținînd seamă de distanța interatomică $r = 1{,}27$ Å, ar trebui să rezulte un moment electric de: $\mu = e \cdot r = 4{,}8 \cdot 10^{-10} \cdot 1{,}27 \cdot 10^{-8} = 6{,}1 \cdot 10^{-18}$ u.e.s. · cm $= 6{,}11$ D. Molecula de acid clorhidric gazos are însă un moment electric $\mu = 1{,}08$ D; aceasta înseamnă că legătura covalentă H—Cl are un caracter parțial ionic.

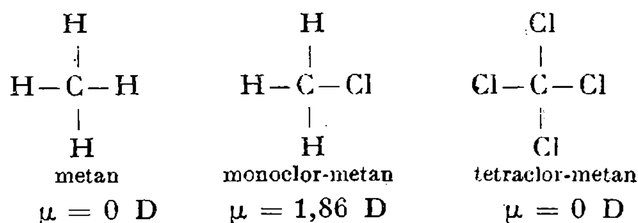
Momentul electric global al unei molecule rezultă prin însumarea vectorială a momentelor de legătură. Cînd momentul electric al unei molecule este zero, înseamnă că distanța între centrele sarcinilor pozitive și negative ale moleculei este zero; deci molecula are structura simetrică. De exemplu, molecula de bioxid de carbon CO_2, are momentul electric zero. Deși fiecare dintre legăturile C—O are un moment permanent (de 2,7 D), momentele electrice ale celor două legături C—O sînt compensate, ceea ce se întîmplă cînd molecula are o structură liniară, atomul de carbon fiind așezat simetric între cei doi atomi de oxigen: O=C=O.

Tot așa, la tetraclorura de carbon (tetraclor-metanul), CCl_4, din cauza simetriei tetraedrice a moleculei, momentele electrice ale celor patru legături C—Cl (de 1,9 D) se compensează și momentul electric al moleculei

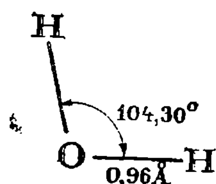
---

[1]) 1 D (un debye) $= 1 \cdot 10^{-18}$ u. e.s. · cm.

este zero. Nepolar este și metanul. Unii derivați ai metanului sînt însă polari; de exemplu, monoclor-metanul, CH_3Cl, are momentul electric $\mu = 1{,}86$ D:



Molecula de apă are momentul electric $\mu = 1{,}84$ D, ceea ce dovedește că structura ei nu este liniară. Într-adevăr, s-a stabilit că unghiul pe care cei doi atomi de hidrogen îl formează cu atomul de oxigen este de circa 104°:



La moleculele care conțin atomi diferiți, legați covalent, momentul electric este cu atît mai mare cu cît diferența dintre polaritatea atomilor legați este mai mare. De aceea, moleculele cu legătură covalentă care au un moment electric mare, ar putea fi considerate și molecule cu legătură ionică puternic deformată. Ca urmare, legătura ionică și cea covalentă nu pot fi strict delimitate una de cealaltă, ele fiind cazuri de limită extremă. Legătura reală întrunește de obicei caracterul ionic și covalent. De exemplu, legătura covalentă H—Cl are 17% caracter ionic.

Teoria mecanică-cuantică a covalenței. Bazele fizice ale legăturii covalente sînt explicate de mecanica cuantică. După cum s-a arătat, se consideră că în atomul de hidrogen în stare fundamentală, nucleul este înconjurat de un nor electronic. Densitatea norului electronic este mai mare acolo unde probabilitatea prezenței electronului în spațiu este mai mare.

Dacă doi atomi de hidrogen, fiecare alcătuit dintr-un proton și un electron (în orbitalul 1*s*) se apropie între ei, la un moment dat electronul unui atom poate fi atras și de nucleul celuilalt atom de hidrogen. Ca urmare, norii electronici se întrepătrund; se produce o redistribuție a densității electronice și rezultă un *orbital molecular* (fig. 60).

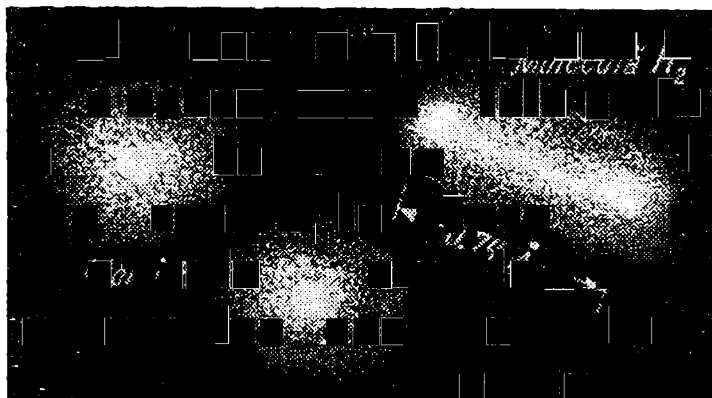


Fig. 60. Distribuția densității electronice în doi atomi de hidrogen și în molecula de hidrogen.

Orbitalul molecular, spre deosebire de cei doi orbitali atomici, cuprinde două nuclee și are densitatea maximă în regiunea dintre aceste două nuclee. El este ocupat de doi electroni cu spin opus. Energia moleculei este mai mică decît suma energiilor celor doi atomi; deci, molecula este mai stabilă decît atomii participanți.

Pentru a forma o legătură covalentă, fiecare din atomi trebuie să aibă un orbital ocupat de un singur electron (necuplat); acești doi electroni trebuie să fie cu spin opus. De aici rezultă că covalența normală a unui atom este dată de numărul electronilor necuplați din atom și nu de numărul total de electroni de valență. Astfel, de exemplu, atomii de azot, oxigen, fluor (v. tabela 4), care au 3, respectiv 2, respectiv 1 electroni necuplați, sînt în mod obișnuit tricovalenți, respectiv bicovalenți, respectiv monocovalent. Faptul că un atom al unui element din prima perioadă mică poate forma atîtea covalențe cîți din cei patru orbitali sînt disponibili, adică cîți electroni pot fi cuplați în stratul electronic exterior, explică de ce elementele de la litiu la fluor pot fi maximum tetracovalente.

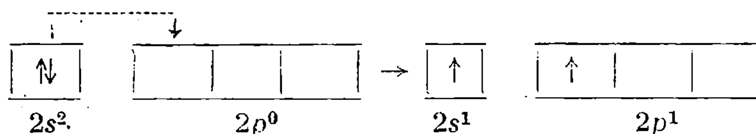
Orbitalii *s* și *p* participă în primul rînd la formarea legăturilor covalente. Sînt însă și cazuri în care la formarea covalențelor participă și orbitali *d*.

Hibridizarea. S-a arătat că pentru formarea covalențelor, atomul elementului respectiv trebuie să conțină în stratul electronic exterior electroni necuplați. În acest caz însă, elementele beriliu, bor sau carbon:

element	Be	B	C
configurație electronică	$1s^2 2s^2$	$1s^2 2s^2 2p^1$	$1s^2 2s^2 2p^2$
electroni necuplați	0	1	2

după numărul electronilor necuplați, ar trebui să se comporte în modul următor: beriliul să nu formeze covalențe, borul să fie monocovalent, iar carbonul bicovalent. În mob obișnuit, însă, beriliul este bicovalent, borul este tricovalent, iar carbonul tetracovalent.

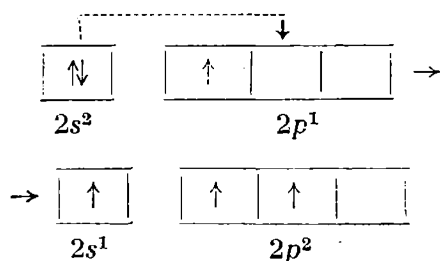
Pentru explicarea bicovalenței beriliului se admite că, în urma unei activări (excitări) produse printr-o acțiune exterioară, un electron $2s$ este promovat într-un orbital $2p$ (diferența de energie între stările $2s$ și $2p$ este mică fiind în același strat, $n = 2$):



Configurația electronică a atomului de beriliu activat este deci $1s^2 2s^1 2p^1$. Datorită acestei *tranziții electronice* $2s \rightarrow 2p$, fiecare electron ocupă cîte un orbital, care devin echivalenți între ei ca formă și energie (cei doi orbitali formează între ei un unghi de 120°). Asemenea orbitali dispuși echivalent se numesc *orbitali hibrizi*. În cazul atomului de beriliu, ei sînt hibrizi *sp*, prin *sp* exprimîndu-se compoziția orbitalului hibrid în termeni de orbitali atomici. Se spune că atomul de beriliu are o „hibridizare *sp*" (fig. 61, *a*). La orbitalii hibrizi densitatea norului electronic în lungul axei orbitalului

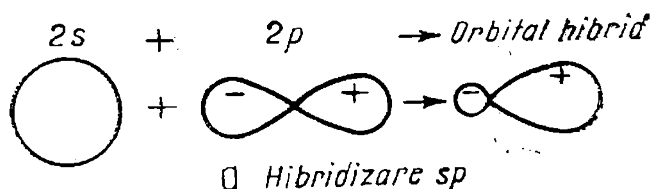
este mai mare decît într-un orbital *p* pur ; de aceea, legătura formată prin întrepătrundere cu orbitalul unui alt atom este mai puternică.

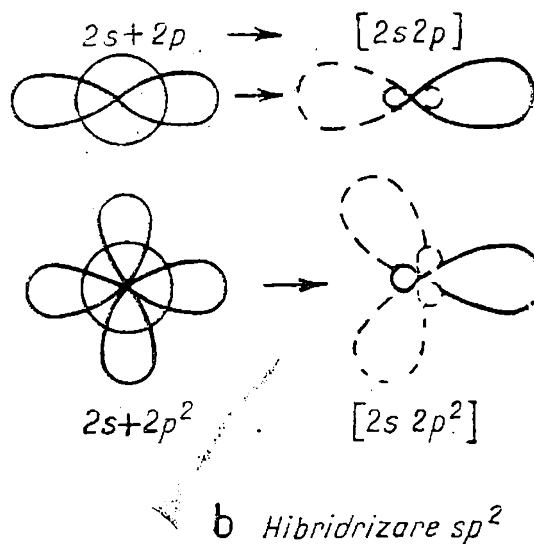
În mod similar, tricovalenţa borului este explicată tot printr-o tranziţie electronică $2s \rightarrow 2p$:



în urma căreia configuraţia electronică a atomului de bor activat este $1s^22s^12p^2$. Datorită redistribuirii densităţii electronilor rezultă trei orbitali hibrizi, hibridizarea fiind de tipul sp^2 (fig. 61, *b*). În cazul hibridizării sp^2, cei trei orbitali hibrizi sînt coplanari şi formează între ei un unghi de 120°. De aceea, de exemplu, BF_3 are o structură triunghiulară.

În atomul de carbon, prin activare, se produce de asemenea o tranziţie electronică $2s \rightarrow 2p$:





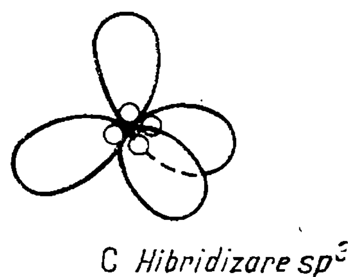
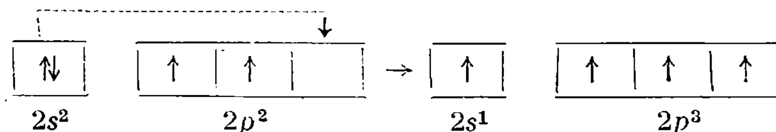


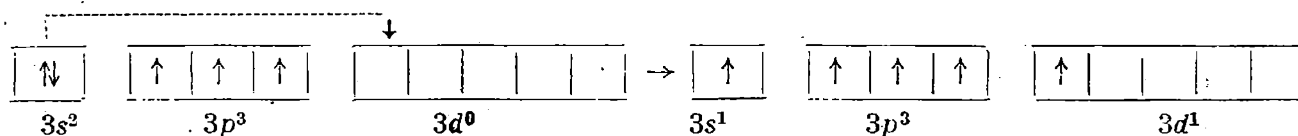
Fig. 61. Orbitali hibridizaţi.



Ca urmare rezultă patru orbitali hibrizi, orientaţi în direcţiile vîrfurilor unui tetraedru regulat, în al cărui centru se găseşte nucleul. Unghiul dintre doi orbitali hibrizi este de 109°28′. Hibridizarea este de tipul sp^3 (fig. 61, *c*). O asemenea hibridizare se întîlneşte, de exemplu, la metan, CH_4, unde atomul de carbon activat are configuraţia electronică $1s^22s^12p^3$. Cei patru orbitali hibrizi sînt întrepătrunşi cu cîte un orbital 1*s* al unui atom de hidrogen.

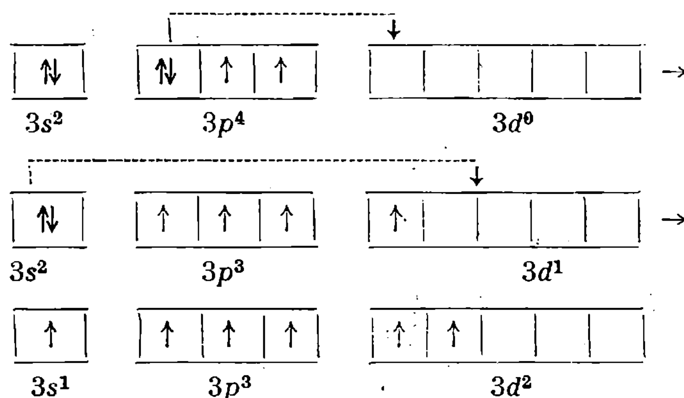
Există şi alte tipuri de hibridizări. De exemplu, la atomul de fosfor, care are configuraţia stratului electronic exterior $3s^23p^3$, în urma unei ac-

tivări se produce o tranziție $s \to d$ (începînd cu $n = 3$, stratul electronic exterior are și orbitali d):



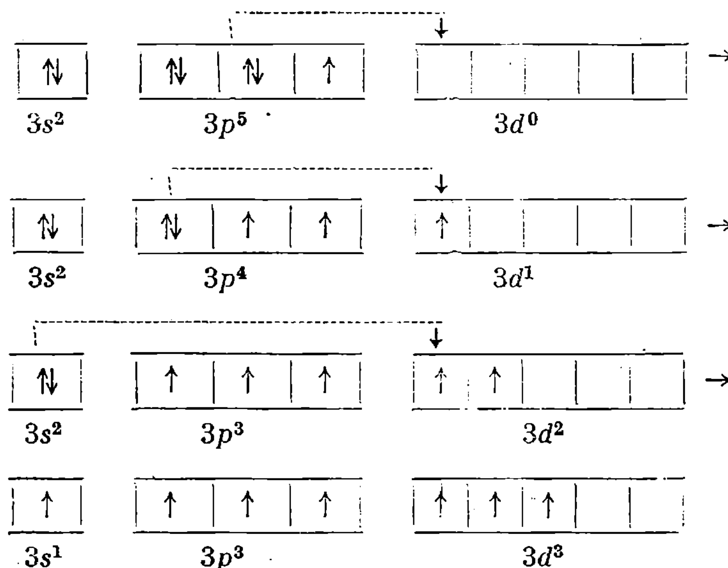
Formarea celor cinci orbitali hibrizi explică de ce fosforul, pe lîngă tricovalent, mai poate fi pentacovalent. Hibridizarea este în acest caz $s^1p^3d^1$. Cei cinci orbitali sînt dispuși după simetria unei bipiramide trigonale.

Atomul de sulf, care are configurația stratului electronic exterior $3s^23p^4$, în urma unei activări, respectiv a unor tranziții electronice $p \to d$ și apoi $s \to d$:



capătă configurația electronică $3s^13p^33d^2$. Formarea succesivă a orbitalilor hibrizi explică tetracovalența, respectiv hexacovalența atomului de sulf. Hibridizarea este de tipul $s^1p^3d^2$. Cei șase orbitali sînt îndreptați spre vîrfurile unui octaedru.

Tot așa, prin activare, în urma unor tranziții electronice $p \to d$ și $s \to d$, atomul de clor, care are configurația electronică a stratului electronic exterior $3s^23p^5$, dobîndește în final configurația electronică $3s^13p^33d^3$:

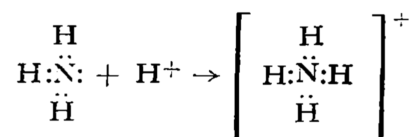


Formarea succesivă a acestor orbitali hibrizi explică de ce clorul, pe lîngă covalența unu, mai poate fi tri-, penta- și heptacovalent. Hibridizarea este de tipul $s^1p^3d^3$.

Energia consumată pentru activarea atomilor este compensată de energia degajată la formarea legăturilor covalente.

Legătura coordinativă. De multe ori, legătura între doi atomi se face prin intermediul unei perechi de electroni care însă provine de la un singur atom. De exemplu, azotul, element din grupa a V-a principală a sistemului periodic, are cinci electroni de valență, deci îi lipsesc trei electroni pentru a dobîndi structura electronică de octet a neonului. El poate realiza aceasta legînd, de exemplu, trei atomi de hidrogen, cînd formează amoniacul. Cu perechea de electroni neparticipanți el mai poate însă adiționa alți atomi sau ioni, de exemplu ionul de hidrogen.

În modul acesta, atomul de azot rămîne înconjurat de opt electroni, iar fiecare atom de hidrogen își formează stratul K de doi electroni :



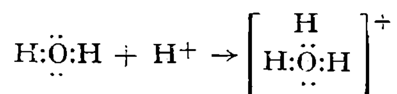
Atomul de azot se înconjoară deci cu patru atomi de hidrogen și formează ionul de amoniu, care este un ion complex. În acest ion complex, din cauza simetriei, toate legăturile devin identice și sarcina pozitivă a ionului de hidrogen (protonului) adiționat se repartizează uniform în întregul ion.

Legătura între atomul de azot și ionul de hidrogen este datorită, deci, unei perechi de electroni comuni, ca și în cazul unei legături covalente obișnuite, deosebindu-se numai prin proveniența sa : pe cînd la legătura covalentă obișnuită perechea de electroni este formată din doi electroni proveniți de la doi atomi diferiți, în ionul complex perechea de electroni provine de la un singur atom.

Legătura covalentă care se formează cu o pereche de electroni provenită de la un singur atom se numește legătură coordinativă.

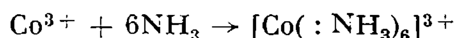
Atomul sau ionul care cedează perechea de electroni neparticipanți se numește *donor*, iar atomul sau ionul care acceptă această pereche de electroni se numește *acceptor*. Deci, în exemplul de mai sus, ionul de azot este donor, iar ionul de hidrogen este acceptor.

Donor de electroni poate fi și atomul de oxigen. Astfel, în molecula de apă, atomul de oxigen, avînd o pereche de electroni neparticipanți, poate lega un ion de hidrogen și formează un ion de *hidroniu* (sau *hidroxoniu*) :



Acceptori de electroni pot fi, în afară de ionul de hidrogen, și alți atomi cu octet incomplet, cum sînt elementele din grupa a III-a principală

a sistemului periodic, în special borul și aluminiul, cum și ionii multor metale de tranziție. Astfel, atomul de azot din molecula amoniacului poate provoca fixarea moleculei de amoniac la ionul Co^{3+} :



$$Co^{3+} + 6NH_3 \rightarrow [Co(:NH_3)_6]^{3+}$$

formînd un amoniacat. (Prin completarea învelișului electronic cu electronii proveniți de la amoniac, ionul de cobalt dobîndește configurația electronică a kriptonului.)

În mod similar, atomul de oxigen din molecula apei poate permite fixarea moleculei de apă la ionul Cr^{3+} :

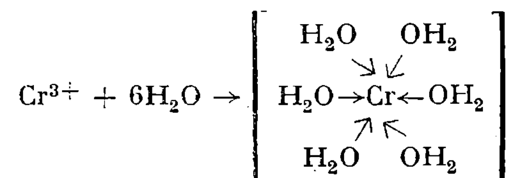


$$Cr^{3+} + 6H_2O \rightarrow [Cr(:OH_2)_6]^{3+}$$

formînd un hidrat.

Prin urmare, *legătura coordinativă poate lua naștere cînd donorul are o pereche de electroni neparticipanți și acceptorului îi lipsesc doi electroni pentru completarea stratului de electroni.*

Cînd se consideră util să se arate că cei doi electroni sînt furnizați de același atom se folosește o săgeată cu direcția de la donor la acceptor. De exemplu :



Legături coordinative se întîlnesc în special în combinațiile complexe. Ele sînt foarte rigide ; de aceea, prin dizolvarea substanțelor respective în apă, ionii legați coordinativ rămîn în general ca ioni complecși (v. „Combinații complexe").

Numărul perechilor de electroni care pot forma legături în jurul unui atom central reprezintă *numărul de coordinație* (sau *valența coordinativă*) al atomului respectiv.

Legături multiple. Cînd doi atomi pun în comun mai multe dublete electronice rezultă *legături multiple.* Astfel se cunosc legătura dublă C=C, sau legătura triplă C≡C sau N≡N. Exemple sînt numeroase.

Legăturile multiple nu sînt însă formate prin asocierea mai multor legături simple. Legăturile componente ale legăturilor multiple nu sînt toate de aceeași natură. Una din ele este identică cu obișnuitele legături simple ; ea este așa numita *legătură* σ, spre deosebire de celelalte legături, care se numesc *legături* π.

După teoria mecanică-cuantică, legătura σ este realizată fie din doi electroni *s*, cîte unul de la fiecare atom component (de exemplu legătura H—H), fie din un electron *s* al unui atom și un electron *p* al altui atom (de exemplu legăturile H—C), fie chiar din doi electroni *p* a doi atomi diferiți care se întrepătrund în direcția densității maxime de electroni (de exemplu legătura Cl—Cl). Astfel, cînd atomul de carbon este combinat cu patru atomi de hidrogen, în metan, CH_4, fiecare din legăturile C—H, adică fie-

care legătură formată prin întrepătrunderea unuia din cei patru orbitali hibrizi sp^3, cu orbitalul $1s$ al unui atom de hidrogen, este o legătură σ.

Legăturile care alcătuiesc legăturile multiple au energii neegale. Aceasta se observă din energia medie de legătură ; de exemplu, pentru C—C 58,6 kcal/mol, pentru C=C 100 kcal/mol şi pentru C≡C 123 kcal/mol. Deci, electronii din legătura σ (electronii σ) sînt legaţi mai puternic ; electronii din legătura π (electronii π) fiind legaţi mai slab, adică fiind mai mobili, iau parte mai uşor la reacţii decît electronii σ.

Legătura π se formează din doi electroni p. De exemplu, în cazul etilenei, C_2H_4, cei doi atomi de carbon sînt legaţi printr-o legătură dublă, formată dintr-o legătură σ şi o legătură π.

Atomii de carbon din molecula etilenei prezintă o hibridizare sp^2, adică orbitalul $2s$ şi doi orbitali $2p$ (p_x şi p_y) sînt cuprinşi în hibridizare. Aceasta condiţionează o stare de valenţă a atomului de carbon cu dispoziţie trigonală a orbitalilor hibrizi, într-un plan ; prin întrepătrunderea a cîte doi orbitali hibrizi rezultă o legătură σ între cei doi atomi de carbon, iar restul de patru orbitali hibrizi formează, prin întrepătrundere cu cîte un orbital s a cîte unui atom de hidrogen, tot legături σ (fig. 62, *a*). Cei doi orbitali p (p_z) care nu au luat parte la hibridizare se pot întrepătrunde şi ei, deşi în măsură mai redusă, formînd un orbital de legătură, o legătură π (fig. 62, *b*). Densitatea de electroni a legăturii π este maximă într-un plan perpendicular pe planul legăturilor σ (fig. 62, *c*).

În mod similar se formează şi legătura triplă. De exemplu, în molecula de azot N ≡ N, cei doi atomi de azot sînt legaţi printr-o legătură σ şi două legături π ai căror nori electronici sînt situaţi în două plane perpendiculare (fig. 63, *a*). Fiecare din atomii de azot sînt implicaţi într-o hibridizare sp. Prin urmare, numai un orbital p (şi anume p_x) este hibridizat cu un orbital s, ceea ce duce la o aşezare liniară a celor doi orbitali hibridizaţi sp (fig. 63, *b*). În fiecare din atomii de azot mai există însă doi orbitali p (p_y şi p_z) ; aceştia se întrepătrund în două plane perpendiculare între ele şi perpendiculare pe planul legăturilor σ. În modul acesta rezultă două legături π (fig. 63, *c*).

Energia de legătură. Valorile energiei de legătură în molecule biatomice sînt date de energiile de rupere a moleculelor în atomii componenţi. Aceste valori se determină prin metode termochimice sau spectroscopice şi se exprimă în kcal/mol.

În cazul moleculelor poliatomice, energiile de legătură reprezintă energia medie necesară pentru ruperea legăturilor. De exemplu, 110,6 kcal/mol este energia care trebuie cheltuită pentru a rupe legătura O—H (v. tabela 14) şi care, prescurtat, poartă numele de energia legăturii O—H. Această valoare poate fi dedusă din valoarea energiei necesare pentru a rupe în atomi molecula de apă, H—O—H, (221,2 kcal/mol) şi admiţînd că cele două legături O—H sînt egale între ele : 221,2 : 2 = 110,6 kcal.

Valoarea energiei de legătură între doi atomi A şi B este aproape constantă şi independentă de natura moleculei în care figurează cei doi atomi.

Cunoaşterea energiei de legătură permite o clasificare a diferitelor legături interatomice din punctul de vedere al stabilităţii lor. Fiind sensibil constante, ele sînt şi aditive, astfel încît din cunoaşterea energiilor de legătură componente se poate prevedea căldura de formare a moleculei respective.

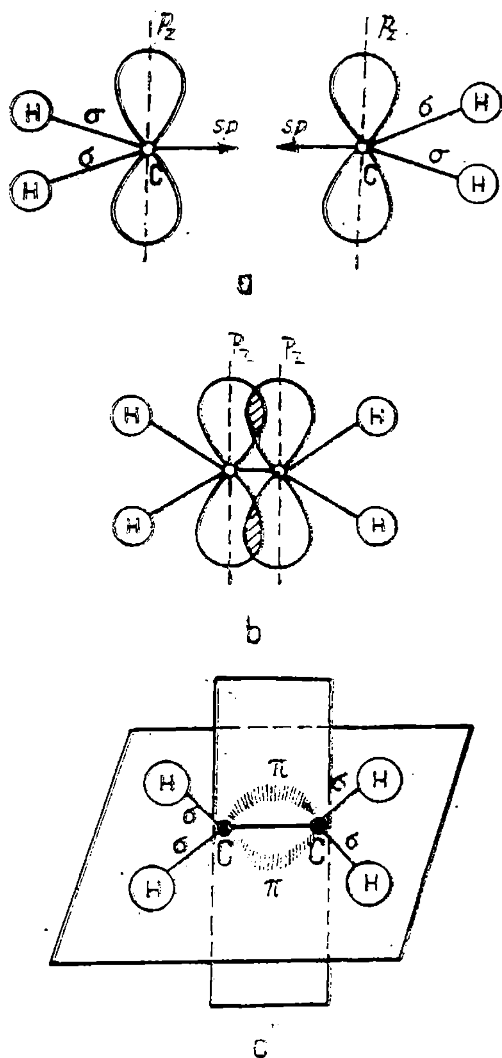


Fig. 62. Reprezentarea legăturilor σ și π în molécula de etilenă :
a și b – formarea legăturii π prin întrepătrunderea orbitalilor p_z ; c – planul orbitalului molecular al legăturii π.

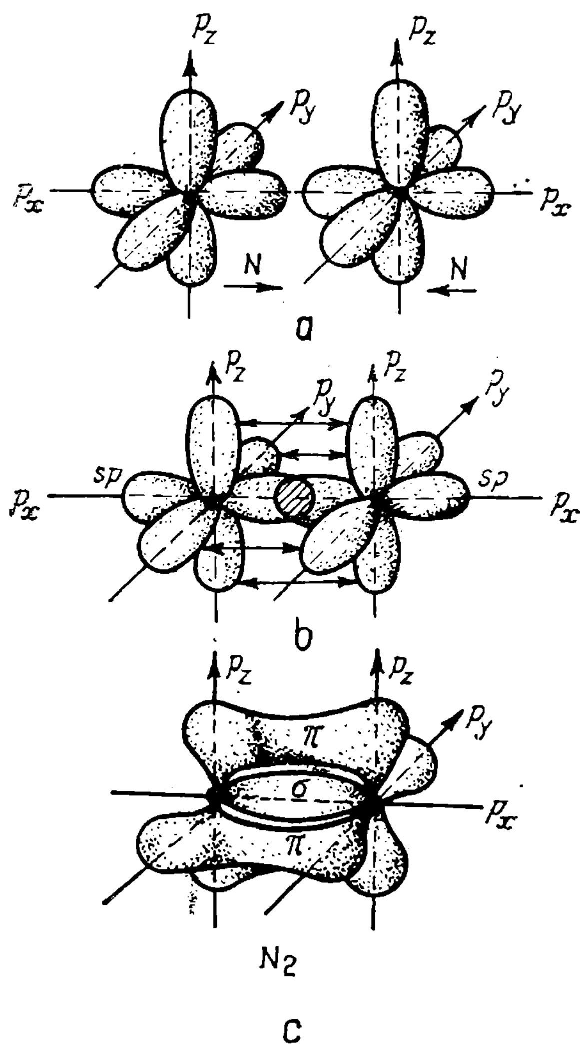


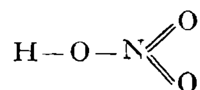
Fig. 63. Reprezentarea legăturilor σ și π în molecula de azot :
a – doi atomi de azot ; b – întrepătrunderea orbitalilor ; c – cele două plane perpendiculare între ele ale legăturilor π.

Tabela 14

Energiile unor legături simple (în kcal/mol)

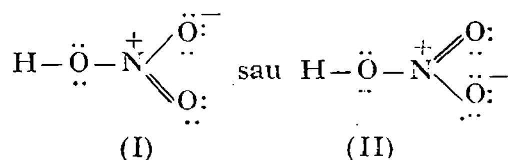
Legătura	Energia de legătură	Legătura	Energia de legătură
H—H	104,2	C—H	98,8
C—C	83,1	Si—H	70,4
Si—Si	42,2	N—H	93,4
N—N	38,4	O—H	110,6
O—O	33,2	H—Cl	103,2
S—S	50,9	C—S	62,0
Cl—Cl	58,0	Si—O	88,2

Electroni delocalizați. Căutînd a exprima cu ajutorul structurii electronice a atomilor formulele clasice ale unor substanțe, se constată în multe cazuri nepotriviri. De exemplu, în cazul acidului azotic :



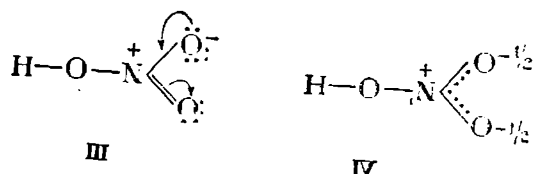
dacă s-ar încerca să se înlocuiască liniuțele de valență cu perechi de electroni, pentru a reprezenta structura electronică a acidului azotic, atomul de azot ar avea 10 electroni. Aceasta ar contrazice regula octetului, care este riguros valabilă pentru elementele din perioada a doua.

Pentru a respecta regula octetului s-a propus să se considere că unul din atomii de oxigen este legat de atomul de azot cu o dublă covalență adevărată, — prin patru electroni, — iar celălalt atom de oxigen numai prin o valență coordinativă, azotul fiind donorul perechii de electroni [structura (I), respectiv (II). Ca urmare, azotul rămîne încărcat parțial pozitiv, iar unul din atomii de oxigen (care devine acceptor), parțial negativ



Distanța între doi atomi legați dublu este însă mai mică decît distanța intre aceiași atomi legați simplu. Deoarece în cazul acidului azotic, măsurătorile efectuate au arătat că ambele legături N—O sînt egale între ele (1,22 Å), înseamnă că aceste legături trebuie să fie identice.

În adevăr, dacă formulările de mai sus ar fi cele juste, ar însemna că in molecula substanței s-ar forma două centre de sarcini: unul la atomul de azot, celălalt la un atom de oxigen. Aceasta ar avea drept urmare un moment electric puternic. Faptul că molecula acidului azotic are un moment electric mult mai mic decît valoarea rezultată din produsul dintre sarcina electrică și distanța interatomică N—O, dovedește că în realitate perechea de electroni care formează polul negativ nu este concentrată la unul din atomii de oxigen, ci este deplasată spre atomul de azot. Pe de altă parte, una din perechile de electroni ale dublei legături N=O (electronii π) este și ea deplasată spre celălalt atom de oxigen (III) :

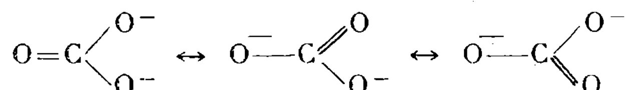


Ca urmare a acestei deplasări, sarcina electrică a unui atom de oxigen este slăbită, iar celălalt atom de oxigen capătă o sarcină parțial negativă ; in modul acesta ambele legături N—O devin identice (IV).

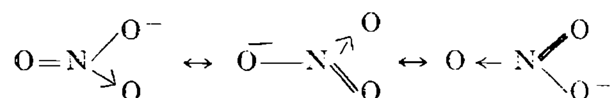
Prin urmare, cînd pentru o substanță se pot scrie mai multe formule de structură, nici una dintre aceste structuri nu reprezintă repartiția electronică reală în moleculă; aceasta este intermediară între repartițiile reprezentate prin formulele de structură. Se vorbește, în acest caz, de o *delocalizare a electronilor*. Fenomenul se numește *rezonanță* sau *conjugare*.

Formulele de structură folosite, cum sînt (I) și (II) pentru HNO_3, arată numai *structurile limită*; ele reprezintă *stări ipotetice*, la care electronii sînt considerați deplasați într-un sens anumit și nu stări reale ale moleculei.

Rezonanța poate fi întîlnită atît la compușii anorganici, cît și la cei organici. Astfel, echivalența atomilor de oxigen în ionul carbonat:



sau în ionul azotat:



pentru care configurațiile de triunghi echilateral au fost stabilite prin cristalografie de raze X, a fost descrisă în lumina rezonanței, care șterge diferențele între legături simple, duble și coordinative.

În fiecare caz, *energia de formare a moleculei este mai mare decît valoarea calculată*, adică molecula este mai stabilă decît ar corespunde structurii legăturilor de valență. *Diferența între căldura de formare observată și cea calculată*, ținînd seama de structura legăturilor de valență, respectiv de energiile de legătură într-o moleculă, *este o valoare empirică a energiei de rezonanță* (*energiei de conjugare*) *a moleculei* în raport cu structura legăturilor de valență considerate.

10

NOȚIUNI DE TERMODINAMICĂ CHIMICĂ

GENERALITĂȚI

Obiectul termodinamicii chimice. Energia unui corp, adică capacitatea lui de a efectua un lucru, poate lua diferite aspecte : energia cinetică a unui corp în mișcare, energia potențială datorită poziției corpului, energia calorică, energia chimică, energia electrică etc. Transformările chimice și fizice sînt totdeauna însoțite de transformări de energie. Studiul transformărilor de energie constituie obiectul *termodinamicii.*

Energia atomilor și moleculelor, care alcătuiesc substanțele, este formată din energia cinetică de translație a moleculelor în mișcare, de energiile de vibrație și de rotație a atomilor în interiorul moleculelor, de energia potențială internă determinată de așezarea nucleelor și a electronilor, cum și de alte forme de energie legate de structura materiei. Ceea ce interesează din punct de vedere termodinamic nu este însă atît valoarea energiei, cît variațiile de energie care însoțesc un proces. *Termodinamica chimică*, care este un capitol al termodinamicii, *studiază condițiile de stabilitate a sistemelor chimice* [1]) *și legile după care acestea se transformă pentru a atinge starea de stabilitate maximă, adică starea de echilibru chimic.*

Termodinamica pornește de la postulate sau principii bazate pe o îndelungată experiență.

Principiul întîi al termodinamicii. Cu toate că legea conservării energiei a fost stabilită în diferite forme, ea arată, în esență, că, *deși energia poate fi transformată din o formă în alta, ea nu poate fi nici creată, nici distrusă* sau că *atunci cînd se produce o cantitate a unei specii de energie, trebuie să dispară o cantitate exact echivalentă a unei alte specii de energie.*

Energia are ca dimensiuni (masa) · (lungime)^2 / (timp)^2, adică ML^2T^{-2}. Unitatea de energie este *ergul*, lucrul mecanic produs de forța de o dină care își deplasează punctul de aplicație cu

---

[1]) Termenul de *sistem* este folosit în termodinamică pentru a indica o anumită porțiune de materie conținînd o cantitate definită de una sau mai multe substanțe date, în condițiile date.

1 cm în direcția forței. Deoarece ergul este prea mic, se folosește ca unitate de energie joule-ul (1 J = 10^7 erg). În tehnică se folosește ca unitate de lucru mecanic kilogram-forță · metru (1 kgf · m = 9,807 J).

I. P. Joule a stabilit pe cale experimentală (1848—1873) că dacă o cantitate definită de energie, mai ales de energie mecanică (sau electrică), se transformă în căldură, atunci se produc totdeauna un număr definit de calorii. Această relație între căldură și lucrul mecanic sau altă formă de energie este cunoscută ca *echivalentul mecanic al căldurii*. Astfel, 1 cal este echivalentă cu 4,1855 · 10^7 erg, respectiv cu 4,1855 J, respectiv cu 0,42679 kgf·m, respectiv cu 1,16264·10^{-6} kWh.

Echivalența între lucrul mecanic (sau electric) și căldură este o consecință a legii conservării energiei.

Valabilitatea universală a legii conservării energiei stă la baza *principiului întîi al termodinamicii, care arată că energia totală a unui sistem izolat rămîne constantă atît timp cît în sistem nu se produc schimbări.*

Prin urmare, nu există un proces fizic sau chimic la care se poate crea sau distruge energie. Diferitele categorii de energii pot fi doar transformate (de exemplu, la electroliză, energia electrică este transformată în energie chimică).

În legătură cu echivalența masei și energiei, exprimate prin relația lui Einstein, $E = mc^2$, care arată că masa poate fi convertită în energie și invers, suma masei și energiei echivalente rămînînd constantă, trebuie să se atragă atenția că în problemele tratate de termodinamică, conversia masei în energie nu este măsurabilă, astfel încît forma simplă a legii conservării energiei rămîne adecuată.

Variații în energia totală a unui sistem. Un sistem chimic conține o cantitate anumită de energie, care depinde de masa, natura chimică și condițiile fizice (temperatură, volum etc.) ale sistemului; ea este constantă atît timp cît sistemul nu se modifică. Această energie totală conținută în sistem se numește *energie internă* (sau *energie intrinsecă*); ea se notează cu E. Energia internă este compusă din energia cinetică a moleculelor, atomilor și electronilor, din energia potențială, din energia cîmpurilor electrice și magnetice etc. Valoarea absolută a energiei interne a unui sistem nu este cunoscută; ceea ce se poate determina este *variația* energiei totale cînd sistemul respectiv suferă o modificare și trece într-un alt sistem cu energie totală diferită. Dacă se notează energia internă a sistemului pentru starea A cu E_A și pentru starea B cu E_B, atunci variația energiei interne, ΔE, cînd sistemul trece din starea A în starea B, este:

$$\Delta E = E_B - A_A. \quad (1)$$

Deoarece, însă, conform principiului întîi al termodinamicii, energia totală rămîne aceeași dacă un sistem trece dintr-o stare în alta, trebuie ca variația energiei interne, ΔE, a sistemului să fie echivalentă cu diferența dintre energia q absorbită din mediu, sub formă de căldură, și energia W pierdută sub formă de lucru mecanic:

$$\Delta E = q - W, \quad (2)$$

relație, care poate fi exprimată sub formă diferențială:

$$\mathrm{d}E = \mathrm{d}q - \mathrm{d}W \quad (3)$$

Aceasta este expresia matematică a principiului întîi al termodinamicii, care arată că: *variația energiei interne este egală cu suma energiilor date sau luate sistemului sub formă de lucru mecanic sau căldură.*

Principiul întîi al termodinamicii este o exprimare cantitativă a modificării energiei interne ; el nu indică nimic asupra drumului parcurs pentru ca sistemul să ajungă din starea A în starea B.

Variații de energie. Variațiile de energie pot însoți modificări de stări fizice, cum sînt schimbările de volum sau schimbările de presiune.

Dacă se consideră cazul cînd în decursul unei transformări are loc o variație de volum, ΔV, și presiunea se menține constantă, înseamnă că lucrul mecanic efectuat este egal cu $p\,\Delta V$; deoarece variația de volum este o cantitate definită, înseamnă că și W va fi definit. Prin urmare, relația (2) scrisă în forma :

$$q = \Delta E + W \qquad (3)$$

devine :

$$q_p = \Delta E + p\,\Delta V \qquad (4)$$

(indicele p arată căldura absorbită la presiune constantă).

Deoarece ΔE și $p\,\Delta V$ sînt determinate numai de starea inițială și finală a sistemului, rezultă că și *căldura absorbită la presiune constantă este independentă de drumul parcurs de sistem.*

Dacă se consideră cazul în care în decursul unei transformări are loc o variație de presiune și volumul se menține constant ($\Delta V = 0$), înseamnă că nu s-a efectuat lucru mecanic, adică W este zero. În acest caz, relația (3) devine :

$$q_V = \Delta E = E_B - E_A \qquad (5)$$

Aceasta înseamnă că la un proces care decurge la volum constant, căldura absorbită este egală cu creșterea energiei sistemului. Cum aceasta depinde numai de starea inițială și finală a sistemului, înseamnă că și *căldura absorbită la volum constant este independentă de drumul parcurs de sistem.*

Conținutul caloric. Dacă se fac înlocuirile : $\Delta E = E_B - E_A$ și $\Delta V = V_B - V_A$, relația (4) devine :

$$\begin{aligned} q_p &= (E_B - E_A) + p\,(V_B - V_A) \\ &= (E_B + pV_B) - (E_A + pV_A). \end{aligned} \qquad (6)$$

Deoarece p și V sînt proprietăți ale stării sistemului, înseamnă că și cantitatea $(E + pV)$ este dependentă numai de starea sistemului. Această cantitate $(E + pV)$ este denumită *entalpia* sau *conținutul caloric* al sistemului ; ea se notează cu H.

Ca atare, relația (6) se mai poate scrie sub forma :

$$q_p = H_B - H_A = \Delta H \qquad (7)$$

ceea ce înseamnă că *creșterea entalpiei unui sistem,* ΔH, *la presiune constantă este egală cu căldura absorbită.*

Capacitatea calorică. Prin capacitatea calorică a unui sistem se definește cantitatea de căldură necesară pentru a ridica temperatura lui cu un grad. Dacă sistemul este alcătuit dintr-o singură substanță (sau o soluție) și cîntărește 1 g, capacitatea calorică se numește *capacitate calorică specifică* sau *căldură specifică*. Ea se măsoară în kcal/g·grd. În mod similar, pentru un mol de substanță pură capacitatea calorică este *capacitate calorică molară* sau *căldura molară* a substanței respective. Ea se măsoară în kcal/mol·grd. Deoarece capacitatea calorică variază cu temperatura, ea se definește în formă :

$$C = \frac{dq}{dT} \quad (7)$$

unde dq reprezintă cantitatea de căldură absorbită de sistem cînd temperatura acestuia crește cu dT grade.

Ținînd seamă de condițiile în care se poate găsi sistemul, respectiv de volumul constant sau de presiunea constantă, capacitatea calorică se notează :

$$C_V = \frac{dq_V}{dT} \quad \text{respectiv} \quad C_p = \frac{dq_p}{dT} \quad (8)$$

TERMOCHIMIE

Căldura de reacție. Orice reacție chimică este legată de o variație a energiei interne a substanțelor participante. Deoarece diferitele substanțe conțin diferite cantități de energie, energia totală a produselor unei reacții chimice poate fi diferită de energia totală a reactanților, astfel încît procesul poate fi însoțit de o absorbție sau o eliberare de energie sub formă de căldură. *Dacă în reacție are loc eliberare de căldură, procesul se consideră exoterm, iar în cazul cînd are loc o absorbție de căldură, el se consideră endoterm.* Se înțelege că în cazul reacțiilor exoterme, produsele de reacție sînt mai sărace în energie decît reactanții, pe cînd la reacțiile endoterme, ele sînt mai bogate în energie.

Partea de chimie fizică care se ocupă cu schimbările de căldură care însoțesc reacțiile chimice se numește termochimie.

Variația de căldură (efectul termic) care se produce într-o reacție chimică se numește căldură de reacție ; ea are o valoare constantă pentru reacția respectivă, dacă condițiile în care are loc reacția (presiunea, temperatura, starea fizică, starea cristalină etc. a substanțelor) rămîn aceleași. Ea se exprimă în kcal/mol. Prin urmare, pentru a reflecta în întregime fenomenul unei reacții chimice se indică, o dată cu ecuațiile reacțiilor chimice, efectele termice respective. În acest caz, ecuațiile reacțiilor chimice se numesc *ecuații termochimice.*

Dacă o reacție chimică este însoțită de o variație de volum, cum este cazul reacțiilor la care participă gaze (de exemplu acțiunea acidului clor-

hidric asupra zincului, cînd se dezvoltă hidrogen), variaţia căldurii de reacţie depinde dacă reacţia se efectuează la presiune constantă sau la volum constant.

Deoarece majoritatea reacţiilor au loc de obicei la presiune constantă (presiunea atmosferică), se obişnuieşte să se exprime variaţiile de căldură ca q_p, *căldura absorbită la presiune constantă*. Cum q_p este însă egal cu ΔH (creşterea entalpiei în aceleaşi reacţii) se consideră de multe ori această cantitate drept *căldură de reacţie*.

Căldura de formare. Prin căldura de formare a unei substanţe se înţelege creşterea conţinutului caloric al sistemului, ΔH, la formarea unui mol de substanţă din elemente.

Pentru definirea exactă a căldurii de formare se obişnuieşte să se considere elementele în aşa-numitele *stări standard*, adică în forme stabile la temperatura de 25°C (298°K) şi presiunea de 1 At.[1]. S-a adoptat convenţia că entalpiile tuturor elementelor în stările lor standard să fie considerate zero. Ca urmare, *entalpia unui compus este egal cu căldura lui de formare.* De exemplu, căldura de formare a bioxidului de carbon, CO_2, din carbon (grafit, care este starea standard a carbonului) şi oxigen este $\Delta H^\circ_{298} =$ $= -94{,}05$ kcal; căldura de formare a bioxidului de sulf, SO_2, din sulf (modificaţia rombică) şi oxigen este $\Delta H^\circ_{298} = -70{,}96$ kcal; căldura de formare a acidului iodhidric HJ este: $\Delta H^\circ_{298} = +62$ kcal; căldura de formare a monoxidului de azot, NO este $\Delta H^\circ_{298} = 21{,}6$ kcal[2]).

Deci, căldura de formare a unui compus este efectul termic al reacţiei de formare a unui mol de compus din elementele componente.

Căldura de formare depinde de natura substanţelor componente. De exemplu, căldura de formare a sulfurii de fier, FeS ($\Delta H^\circ_{298} = -23{,}1$ kcal), este aproximativ de trei ori mai mică decît căldura de formare a oxidului de fier, FeO ($\Delta H^\circ_{298} = -64{,}3$ kcal).

Ţinînd seamă că entalpia unui element este zero şi entalpia unui compus este egală cu căldura lui de formare, se poate calcula efectul termic al unei reacţii.

Legile termochimiei. Calculul căldurilor de reacţie sau de formare se bazează îndeosebi pe legea conservării energiei şi deci pe primul principiu

---

[1]) Pentru indicarea că entalpia de reacţie se referă la starea standard, ea se notează ΔH^0_{298}. De multe ori această precizare se neglijează.

[2]) În termodinamică s-a convenit să se noteze căldurile de reacţie în cazul reacţiilor exoterme, unde căldura formată este degajată, adică pierdută, cu semnul —, iar în cazul reacţiilor endoterme, unde căldura este absorbită, deci consumată, cu semnul +. În calcule tehnochimice, aceste efecte se notează cu semnele schimbate, adică cu semnul +, căldura degajată la reacţii exoterme) şi cu semnul —, căldura absorbită (la reacţii endoterme). De exemplu, formarea bioxidului de carbon se notează:

— în termodinamică : $C + O_2 = CO_2$; $\Delta H^\circ_{298} = -94{,}05$ kcal;

— în calcule tehno-chimice : $C + O_2 = CO_2$; $\Delta H^\circ_{298} = +94{,}05$ kcal.

Tot aşa prin semnul + se arată că lucrul mecanic este efectuat de sistem şi prin semnul — că lucrul mecanic este aplicat sistemului.

al termodinamicii. Pe același principiu se bazează și cele două legi fundamentale ale termochimiei.

După prima lege, enunțată pe baza observațiilor lui *A. L. Lavoisier* și *P. S. de Laplace* (1780) : *cantitatea de căldură necesară pentru a descompune o combinație chimică în elementele ei componente este egală cu cantitatea de căldură dezvoltată cînd această combinație se formează din componentele ei* ; cu alte cuvinte, căldura de descompunere a unui compus este numeric egală cu căldura lui de formare, dar cu semn opus. De exemplu, dacă pentru formarea unui mol de sulfură de carbon sînt necesare 27,55 kcal, la descompunerea unui mol de sulfură de carbon se degajă tot 27,55 kcal.

A doua lege a termochimiei, descoperită experimental de *G. H. Hess* (1840) arată că : *efectul termic al unei reacții chimice care se produce la presiune constantă sau la volum constant este același, indiferent dacă reacția se produce într-o singură etapă sau în mai multe.* Prin urmare, într-o reacție chimică efectul termic depinde numai de starea inițială și cea finală a sistemului și nu de etapele intermediare prin care trece sistemul [1]). De exemplu, căldura de formare a bioxidului de carbon este $\Delta H^\circ_{298} = -94,05$ kcal, indiferent dacă oxidarea carbonului se face direct la bioxid de carbon :

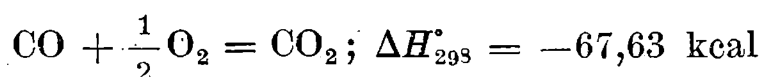


$$C + O_2 = CO_2 ; \quad \Delta H^\circ_{298} = -94,05 \text{ kcal}$$

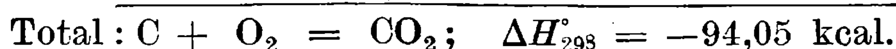
sau dacă întîi se formează oxidul de carbon, care se oxidează apoi în bioxid de carbon :



$$C + \frac{1}{2} O_2 = CO ; \quad \Delta H^\circ_{298} = -26,42 \text{ kcal}$$



$$CO + \frac{1}{2} O_2 = CO_2 ; \quad \Delta H^\circ_{298} = -67,63 \text{ kcal}$$



$$\text{Total}: C + O_2 = CO_2 ; \quad \Delta H^\circ_{298} = -94,05 \text{ kcal.}$$

Reacția de ardere a carbonului este arătată, schematic, în fig. 64.

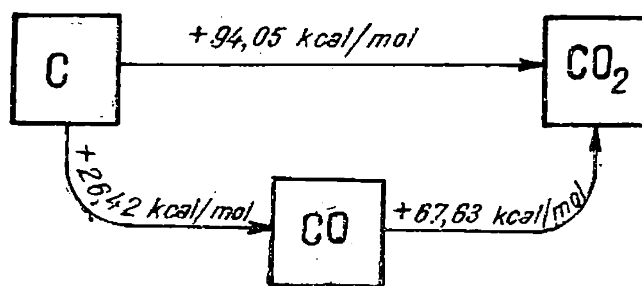


Fig. 64. Schemă reprezentînd aplicarea legii lui Hess la reacția de ardere a carbonului.

1) Ca o consecință a legii lui Hess, cu ecuațiile termochimice se pot face toate operațiile ecuațiilor algebrice obișnuite : adunarea, scăderea, schimbarea semnelor înaintea tuturor termenilor, trecerea termenilor dintr-o parte a ecuației în alta, cu schimbarea de semn etc.

Tot așa, căldura de formare a sulfatului de plumb este $\Delta H^\circ_{298} = -218,5$ kcal, indiferent dacă sulfatul de plumb este obținut prin etapa intermediară de sulfură de plumb :



$$Pb + S = PbS; \qquad \Delta H^\circ_{298} = -22,3 \text{ kcal}$$



$$PbS + 2O_2 = PbSO_4; \qquad \Delta H^\circ_{298} = -196,2 \text{ kcal}$$



$$\text{Total}: \ Pb + S + 2O_2 = PbSO_4; \qquad \Delta H^\circ_{298} = -218,5 \text{ kcal}$$

sau dacă este obținut prin etapa intermediară de oxid de plumb :



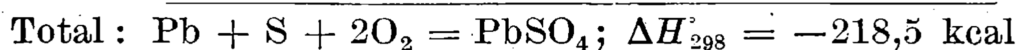
$$Pb + \frac{1}{2}O_2 = PbO; \qquad \Delta H^\circ_{298} = -52,9 \text{ kcal}$$



$$S + \frac{3}{2}O_2 = SO_3; \qquad \Delta H^\circ_{298} = -93,3 \text{ kcal}$$



$$PbO + SO_3 = PbSO_4; \qquad \Delta H^\circ_{298} = -72,3 \text{ kcal}$$



$$\text{Total}: \ Pb + S + 2O_2 = PbSO_4; \ \Delta H^\circ_{298} = -218,5 \text{ kcal}$$

După *legea lui Hess*, numită și *legea aditivității căldurilor de reacție*, care este o consecință directă a legii conservării energiei : *suma efectelor termice ale unui șir de reacții chimice consecutive este egală cu suma efectelor termice ale oricărui alt șir de reacții avînd aceleași substanțe inițiale și finale*, sau mai simplu : *efectul termic total al unei reacții este constant, indiferent dacă reacția se produce direct sau în mai multe etape.*

Din legea lui Hess se pot deduce următoarele :

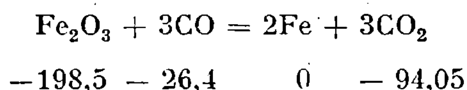
1. Căldura de formare a unei substanțe nu depinde de metoda de obținere a acesteia.

2. Căldura de reacție (la 25°C și 1 At), ΔH^0_{298}, este egală cu suma algebrică a căldurilor de formare ale produselor de reacție, minus suma algebrică a căldurilor de formare ale substanțelor reactante. Astfel, dacă se notează cu ΔH_1, ΔH_2, ΔH_3 etc., căldurile de formare ale substanțelor reactante, și cu $\Delta H'_1$, $\Delta H'_2$, $\Delta H'_3$ etc., căldurile de formare ale produselor de reacție, atunci căldura de reacție ΔH este :

$$\Delta H = (\Delta H'_1 + \Delta H'_2 + \Delta H'_3) - (\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3)$$

Pe baza acestor concluzii se pot rezolva unele probleme de importanță practică, de exemplu calculul efectelor termice ale unor reacții, cunoscînd căldurile de formare ale substanțelor participante la reacție, sau se poate calcula căldura de formare a unui compus participant la o reacție, cunoscînd efectul termic al reacției respective și căldurile de formare ale celorlalte substanțe participante.

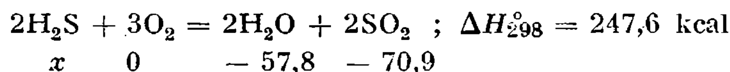
Exemplul 1. Să se determine efectul termic al reacției cunoscînd căldurile de formare ale substanțelor componente :



$$Fe_2O_3 + 3CO = 2Fe + 3CO_2$$

$$-198,5 \quad -26,4 \qquad 0 \qquad -94,05$$

Rezolvare. Se aplică legea lui Hess:



$$\Delta H^0_{298} = 3(-94,05) - (-198,5) - 3(-26,4)\ \text{kcal} = -4,45\ \text{kcal}.$$

Deoarece se eliberează 4,45 kcal, reacția este exotermă.

Exemplul 2. Să se calculeze căldura de formare a hidrogenului sulfurat după reacția:

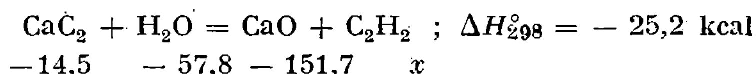
$$2H_2S + 3O_2 = 2H_2O + 2SO_2\ ;\ \Delta H^0_{298} = 247,6\ \text{kcal}$$
$$x \quad 0 \quad -57,8 \quad -70,9$$

Rezolvare. Prin aplicarea legii lui Hess rezultă:

$$247,6\ \text{kcal} = 2(-57,8) + 2(-70,9) - 2x\ \text{kcal}$$

Deci, căldura de formare a hidrogenului sulfurat este: $x = -4,8$ kcal, ceea ce înseamnă că formarea hidrogenului sulfurat este un proces exoterm.

Exemplul 3. Să se calculeze căldura de formare a acetilenei, C_2H_2, după reacția:



$$CaC_2 + H_2O = CaO + C_2H_2\ ;\ \Delta H^0_{298} = -25,2\ \text{kcal}$$
$$-14,5 \quad -57,8 \quad -151,7 \quad x$$

Rezolvare. Aplicînd legea lui Hess, se obține:

$$-25,2\ \text{kcal} = -151,7 + x + 14,5 + 57,8\ \text{kcal}$$

de unde, căldura de formare a acetilenei este: $x = 54,2$ kcal, ceea ce înseamnă că formarea acetilenei este un proces endoterm.

Căldura de ardere (combustie). ***Prin căldura de ardere (combustie) se înțelege variația entalpiei sistemului la arderea completă a unui mol de substanță.*** Astfel, în exemplul formării bioxidului de sulf, 70,96 kcal reprezintă căldura de ardere a sulfului la bioxid de sulf, după cum 94,05 kcal reprezintă căldura de ardere a carbonului la bioxid de carbon.

Cunoașterea căldurilor de ardere prezintă importanță în cazul compușilor organici, mai ales al hidrocarburilor, unde produsele de ardere sînt bioxidul de carbon și apa, deoarece din căldurile de ardere se pot calcula căldurile de formare ale unor asemenea compuși organici. Pentru aceasta se determină căldurile de ardere ale elementelor care alcătuiesc combinația respectivă și din suma lor se scade căldura de ardere a acestei combinații.

Exemplul 1. Să se calculeze căldura de formare a benzenului, C_6H_6, din carbon și hidrogen:



$$6C + 3H_2 \rightarrow C_6H_6$$

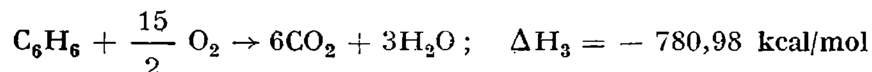
Rezolvare. Se determină căldurile de ardere ale tuturor substanțelor participante:



$$C + O_2 \rightarrow CO_2\ ; \qquad \Delta H_1 = -94,05\ \text{kcal/mol}$$



$$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O\,(l)\ ; \qquad \Delta H_2 = -68,32\ \text{kcal/mol}$$



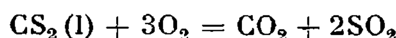
$$C_6H_6 + \frac{15}{2} O_2 \rightarrow 6CO_2 + 3H_2O\ ; \qquad \Delta H_3 = -780,98\ \text{kcal/mol}$$

Conform reacției, se înmulțește ΔH_1 cu 6, ΔH_2 cu 3 și din suma lor se scade ΔH_3; diferența reprezintă căldura de formare a benzenului:

$$\Delta H_{Bz} = (6\Delta H_1 + 3\Delta H_2) - \Delta H_3$$
$$= [6(-94,05) + 3(-68,32)] - (-780,98)$$
$$= 11,72\ \text{kcal/mol}$$

Deci formarea benzenului este un proces endoterm.

Exemplul 2. Să se calculeze căldura de formare a sulfurii de carbon, CS_2, după reacția de ardere:



$$CS_2\,(l) + 3O_2 = CO_2 + 2SO_2$$

R e z o l v a r e. Se notează căldurile de ardere ale tuturor substanțelor participante:



$$C + O_2 \rightarrow CO_2; \qquad \Delta H_1 = -\ 94{,}05\ \text{kcal/mol}$$
$$S + O_2 \rightarrow SO_2; \qquad \Delta H_2 = -\ 70{,}92\ \text{kcal/mol}$$
$$CS_2 + 3O_2 \rightarrow CO_2 + 2SO_2; \qquad \Delta H_3 = -263{,}44\ \text{kcal/mol}$$

Din suma căldurilor de ardere ale elementelor componente (C, S) se scade căldura de ardere sulfurii de carbon:

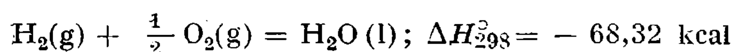
$$\Delta H_{CS_2} = (\Delta H_1 + 2\Delta H_2) - \Delta H_3$$
$$= [-\ 94{,}05 + 2(-\ 70{,}92)] - (-\ 263{,}44)$$
$$= 27{,}55\ \text{kcal}$$

Pentru determinarea căldurii de ardere se folosește în mod obișnuit *bomba calorimetrică*, în care substanța respectivă este arsă într-o atmosferă de oxigen sub presiune.

Bomba calorimetrică este formată dintr-un recipient din oțel special, închis etanș, în care se introduce o cantitate cîntărită din substanța respectivă și apoi oxigenul sub presiune. Bomba se introduce în interiorul unui alt recipient mai mare, umplut cu apă și bine izolat spre exterior (fig. 65). Se notează temperatura apei, apoi se aprinde, cu ajutorul unui curent electric, proba introdusă în bombă. Căldura degajată din reacție provoacă încălzirea întregului sistem. Se notează din nou temperatura apei.

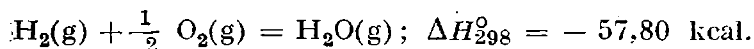
Din diferența de temperatură se calculează cantitatea de căldură eliberată în timpul reacției

Călduri latente. Efectele termice într-o reacție depind de starea fizică a substanțelor, adică dacă acestea sînt în stare gazoasă, lichidă sau solidă. De exemplu, căldura necesară pentru formarea unui mol de apă lichidă (în condiții standard) este:



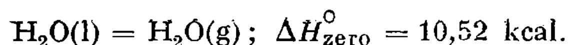
$$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) = H_2O\,(l);\ \Delta H^0_{298} = -\ 68{,}32\ \text{kcal}$$

pe cînd căldura de formare a unui mol de apă vapori (tot în condiții standard) este de 57,70 kcal:



$$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) = H_2O(g);\ \Delta H^0_{298} = -\ 57{,}80\ \text{kcal.}$$

Diferența de 10,52 kcal a fost necesară pentru a vaporiza 1 mol apă:



$$H_2O(l) = H_2O(g);\ \Delta H^0_{zero} = 10{,}52\ \text{kcal.}$$

În mod similar, trecerea unei substanțe din stare lichidă în stare solidă sau trecerea unei modificații alotropice în altă modificație alotropică sau trecerea unei substanțe din o stare cristalină în altă stare cristalină este însoțită de un efect termic.

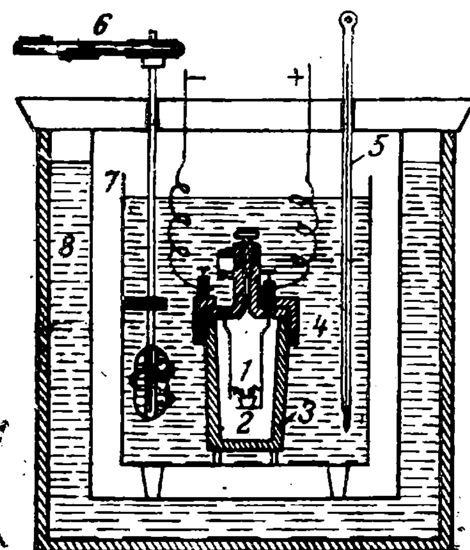


Fig. 65. Calorimetru:
1 – rezistență electrică; 2 – nacelă cu substanță; 3 – bombă calorimetrică; 4 – recipient cu apă; 5 – termometru; 6 – agitator mecanic; 7 – manta de aer; 8 – recipient exterior.

Căldura necesară să producă o transformare de fază la presiune și temperatură constantă se numește căldură latentă. Raportată la unitatea de masă sau mol, se numeşte *căldură latentă specifică* şi se exprimă în kcal/g sau kcal/mol.

Căldura latentă este egală cu diferența dintre entropiile substanței la cele două faze. În mod uzual, căldurile latente se consideră pozitive cînd trecerea se face de la o fază cu energie mai mică la o fază cu energie mai mare. Tipul de tranziţie se indică prin fenomenul respectiv, de exemplu căldura latentă de vaporizare (sau, numai, căldura de vaporizare).

Căldura latentă de vaporizare. Deoarece moleculele unei substanțe în stare de vapori au, în general, o energie mai mare decît moleculele substanței în stare lichidă, în echilibru cu vapori, înseamnă că procesul de evaporare trebuie să fie însoţit de absorbţie de energie (iar procesul invers, condensarea, de dezvoltare de energie). *Căldura absorbită cînd o cantitate definită de lichid este trecută în stare de vapori se numește căldură latentă de vaporizare.* De exemplu, căldura latentă (specifică) de vaporizare a apei este 10,52 kcal/mol.

Căldura latentă de sublimare. Un solid, similar unui lichid, are o presiune de vapori la orice temperatură (v. „Soluții"); această presiune de vapori a unui solid creşte cu temperatura. Conversia directă a unui solid în vapori, fără intervenția stării lichide, se numeşte *sublimare.*

Trecerea din starea solidă în starea de vapori este însoțită de o absorbție de căldură, similar trecerii analoge din starea lichidă în starea de vapori. *Căldura absorbită cînd o cantitate definită de substanță în stare solidă trece direct în stare de vapori se numește căldură latentă de sublimare.*

Căldura latentă de topire. Căldura absorbită cînd o cantitate definită de substanță în stare solidă trece în stare lichidă se numește căldură latentă de topire. De exemplu, căldura latentă de topire a apei (gheţii) este 1,437 kcal/mol.

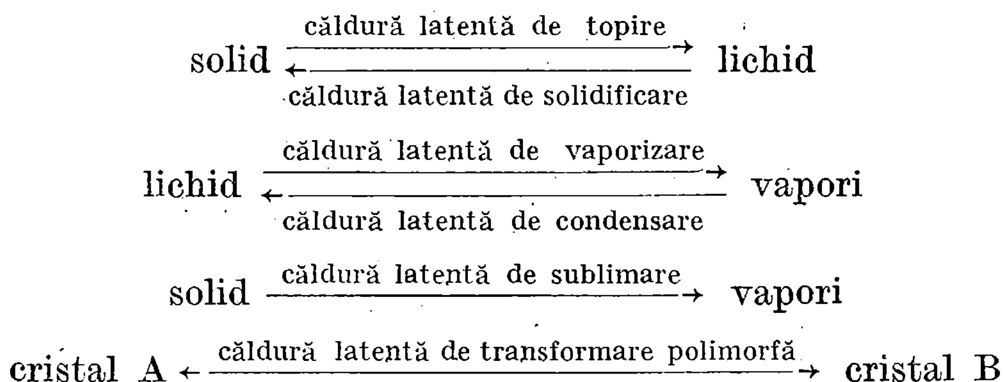
Căldura latentă de topire (l_t) este legată de căldurile latente de vaporizare (l_v) şi de sublimare (l_{sb}). După primul principiu al termodinamicii :

$$l_{sb} = l_t + l_v$$

deoarece la trecerea directă a unei cantităţi date de solid în stare de vapori trebuie să fie absorbită aceeaşi cantitate de căldură, ca şi la trecerea în două etape, întîi din stare solidă în stare lichidă şi apoi din stare lichidă în stare de vapori, la aceeaşi temperatură şi presiune.

Căldura latentă de transformare (tranziție) polimorfă. În anumite condiții, substanțe polimorfe (v. „Starea solidă") au un punct de tranziție, la care cele două modificații cristaline pot coexista în echilibru, în timp ce sub și peste această temperatură numai una sau alta din modificații este stabilă. De exemplu, sulful, care există în modificațiile rombică (α) şi monoclinică (β), are temperatura de tranziție 95,6°C (la presiunea atmosferică).

Căldurile latente indică o schimbare a stării fizice, deci o modificare a legăturilor interatomice:



Transformările în sensuri contrarii sînt însoțite de aceleași efecte termice, dar cu semn opus. Astfel, căldura de solidificare este egală și de semn contrar cu căldura de topire (de exemplu, în cazul apei, — 1,437 kcal/mol); căldura de condensare este egală și de semn contrar cu căldura de vaporizare (de exemplu, în cazul vaporilor de apă, —10,52 kcal/mol).

Căldurile de reacție și energiile de legătură. De multe ori, căldurile de reacție sînt evaluate după energiile de legătură. După cum s-a arătat (v. „Legături chimice", energia de legătură este cantitatea medie de energie (pe mol) necesară să rupă o legătură dintr-o moleculă, formînd atomi sau radicali liberi. Considerînd că energia unei anumite legături este aceeași, independent de compusul în care se găsește, se poate calcula căldura de reacție, din diferența dintre suma tuturor energiilor de legătură din reactanți și suma tuturor energiilor de legătură din produsele de reacție.

Exemplu. Să se calculeze căldura de formare a etanului, C_2H_6, din elemente, cunoscînd energiile de legătură: C—C 80 kcal; H—H 103 kcal și C—H 98 kcal, cum și căldura latentă de vaporizare a carbonului 170 kcal.

R e z o l v a r e. Reacția de formare a etanului fiind:



$$2C(s) + 3H_2(g) = C_2H_6$$

se calculează energiile de legătură (și căldura de vaporizare) ale reactanților:

$$2[C(s) \rightarrow C(g)] \ldots 2 \cdot 170 = 340 \text{ kcal}$$
$$3[H_2 \rightarrow 2H] \ldots 3 \cdot 103 = 309 \text{ kcal}$$
$$649 \text{ kcal}$$

și ale produselor de reacție:

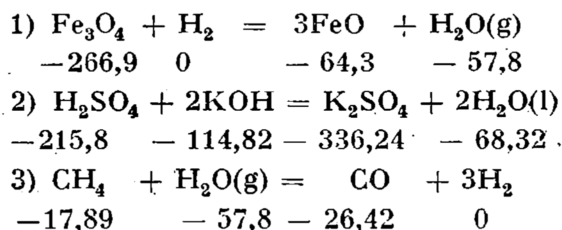
$$1(C - C) \ldots\ldots 1 \cdot 80 = 80 \text{ kcal}$$
$$6(C - H) \ldots\ldots 6 \cdot 98 = 588 \text{ kcal}$$
$$668 \text{ kcal}$$

Diferența 668—649 = 19 kcal reprezintă valoarea calculată pentru căldura de formare a etanului.

La compușii care au structuri în rezonanță, la calcularea căldurii de formare trebuie să se țină seamă și de energia de rezonanță a substanței respective.

EXERCIŢII

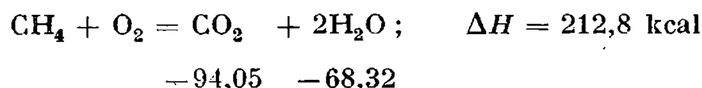
1. Să se calculeze efectul termic, ΔH, al reacţiilor date mai jos, cunoscînd căldurile de formare ale substanţelor participante :



$$1)\ Fe_3O_4 + H_2 = 3FeO + H_2O(g)$$
$$-266{,}9 \quad 0 \quad -64{,}3 \quad -57{,}8$$
$$2)\ H_2SO_4 + 2KOH = K_2SO_4 + 2H_2O(l)$$
$$-215{,}8 \quad -114{,}82 \quad -336{,}24 \quad -68{,}32$$
$$3)\ CH_4 + H_2O(g) = CO + 3H_2$$
$$-17{,}89 \quad -57{,}8 \quad -26{,}42 \quad 0$$

R : 1) $\Delta H = -16{,}2$ kcal ; 2) $\Delta H = 27{,}44$ kcal ; 3) $\Delta H = -49{,}27$ kcal.

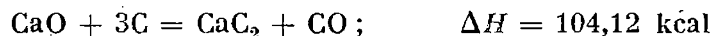
2. Să se calculeze căldura de formare a metanului după reacţia :



$$CH_4 + O_2 = CO_2 + 2H_2O \, ; \qquad \Delta H = 212{,}8 \text{ kcal}$$
$$-94{,}05 \quad -68{,}32$$

R : $\Delta H_{CH_4} = -17{,}89$ kcal.

3. Să se calculeze căldura de formare a carbidului, CaC_2, după reacţia :



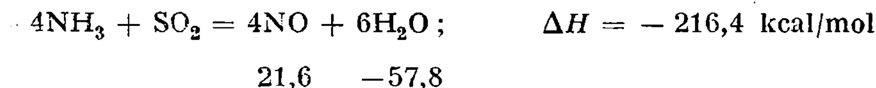
$$CaO + 3C = CaC_2 + CO \, ; \qquad \Delta H = 104{,}12 \text{ kcal}$$

cunoscînd căldurile de formare :

$\Delta H_C = +2{,}22$ kcal/mol (mangal) ; $\Delta H_{CaO} = -151{,}7$ kcal/mol ; $\Delta H_{CO} = -26{,}42$ kcal/mol

R : $\Delta H_{CaC_2} = -14{,}5$ kcal/mol.

4. Să se calculeze căldura de formare a amoniacului după reacţia de oxidare :



$$4NH_3 + SO_2 = 4NO + 6H_2O \, ; \qquad \Delta H = -216{,}4 \text{ kcal/mol}$$
$$21{,}6 \quad -57{,}8$$

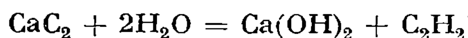
R : $\Delta H_{NH_3} = -11{,}00$ kcal/mol.

5. Să se calculeze căldura de ardere a etilenei, C_2H_4, cunoscînd căldurile de formare ale substanţelor participante la reacţie :

$\Delta H_{C_2H_4} = 12{,}5$ kcal/mol ; $\Delta H_{CO_2} = -94{,}05$ kcal/mol ; $\Delta H_{H_2O\,(l)} = -68{,}32$ kcal/mol.

R : $\Delta H_C = -337{,}23$ kcal/mol.

6. Să se calculeze cantitatea de căldură care se degajă la formarea a 1 m^3 acetilenă din carbid (la 0°C şi 760 mm Hg) după reacţia :



$$CaC_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + C_2H_2$$

cunoscînd căldurile de formare :

$\Delta H_{CaC_2} = -14{,}5$ kcal/mol

$\Delta H_{H_2O} = -57{,}8$ kcal/mol

$\Delta H_{Ca(OH)_2} = 236$ kcal/mol.

R : 1 124,3 kcal/m^3.

7. Să se calculeze cantitatea de căldură care se degajă la arderea a 1 m^3 metan.

R : 9 494 kcal/m^3.

11

STAREA SOLIDĂ

Termenul de solid se folosește de obicei pentru stări ale materiei caracterizate prin tendința de a-și menține constante atît forma cît și volumul. Stabilitatea numai a formei sau numai a volumului nu caracterizează starea solidă. De exemplu, acțiunea unei forțe asupra unei bucăți de cauciuc îi modifică forma ; la îndepărtarea forței deformante, bucata de cauciuc revine la forma inițială. (Această proprietate este numită *elasticitate.*) Uneori, însă, modificarea formei se menține. (Această proprietate este numită *plasticitate.*) Sticla, ceara, rășina, deoarece au anumită formă și anumit volum, ar putea fi considerate solide. La încălzire, însă, aceste substanțe se moaie cu încetul, trecînd apoi continuu în stare lichidă. Neavînd un punct de topire constant, asemenea substanțe, numite *amorfe*, ocupă o poziție intermediară între solide și lichide. De aceea se obișnuiește să se atribuie noțiunea de *stare solidă* substanțelor de natură cristalină, *prin aceasta înțelegîndu-se starea caracterizată printr-o regularitate în distribuția atomilor sau moleculelor care alcătuiesc substanța.* Ca urmare, cristalul poate fi considerat elementul structural de bază al materiei în stare solidă. Desigur, și în starea amorfă există o oarecare regularitate, dar ea este numai parțială. Ca atare, nu se poate face o delimitare rigidă între o așezare perfectă ordonată, pe de o parte, și o așezare complet dezordonată, pe de altă parte ; între aceste două extreme există tranziții graduale.

Între substanțe amorfe și solide cristaline există însă deosebiri. Astfel, la creșterea temperaturii, pe cînd la substanțele amorfe trecerea din starea solidă în starea lichidă este continuă, trecerea din starea cristalină în starea lichidă are în cazul unui solid cristalin un punct de topire precis definit, la care se produce modificarea bruscă a solidului în lichid. În solidul amorf, proprietăți fizice ca : dilatarea termică, elasticitatea, solubilitatea, au aceleași valori în toate direcțiile. De exemplu o bilă de sticlă încălzită se dilată egal în toate direcțiile menținîndu-și forma sferică. Deci solidele amorfe sînt *izotrope*. În cristale însă (cu excepția celor din sistemul cubic), proprietățile fizice au valori diferite după direcții. Așa, de exemplu, o sferă de cristal

de stîncă încălzită nu are aceeaşi dilatare în toate direcţiile şi ia forma unui elipsoid. Tot aşa, ca urmare a unei diferenţe foarte mari între valorile coeziunii în direcţii diferite, unele substanţe cristaline, cînd sînt lovite se desfac după plane perpendiculare pe direcţia de coeziune minimă (*clivaj*). Un exemplu de substanţă care manifestă această proprietate este mica. Clivajul se datoreşte faptului că între particulele din acelaşi plan acţionează forţe atomice, pe cînd între plane acţionează forţe van der Waals, care sînt mult mai slabe. Asemenea substanţe sînt *anizotrope*.

Forma cristalină. Studiul cristalelor prezintă două aspecte, şi anume : examinarea formei externe şi lămurirea structurii interne, acest din urmă aspect fiind mai important din punct de vedere chimic.

Cristalele sînt corpuri limitate prin suprafeţe plane, distribuite în plane definite, care formează între ele unghiuri anumite.

Fiecare substanţă solidă formează cristale cu o formă determinată, caracteristică substanţei respective. Clasificarea cristalelor se face pe baza simetriei lor. Această simetrie depinde de anumite *elemente de simetrie* : centrul, planele şi axele de simetrie.

Tabela 15

Sisteme de cristalizare

Sistemul	Caracteristici	Exemple
Cubic	Trei axe egale, perpendiculare între ele	C (diamant) ; Pb ; Ag ; Au ; ZnS ; FeS_2 ; Cu_2O ; NaCl
Tetragonal (pătratic)	Trei axe, dintre care două egale, toate perpendiculare între ele	Sn ; SnO_2 ; TiO_2
Rombic (ortorombic)	Trei axe neegale, perpendiculare între ele	α-S ; $PbCO_3$; $BaSO_4$; K_2SO_4 ; KNO_3 ; Mg_2SiO_4

Sistemul		Caracteristici	Exemple
Monoclinic (clinorombic)		Trei axe de mărimi diferite, din care una este perpendiculară față de celelalte două, înclinate oblic între ele	β-S ; $CaSO_4 \cdot 2H_2O$; $FeSO_4 \cdot 7H_2O$; $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$
Triclinic		Trei axe de mărimi neegale, care se întretaie sub unghiuri diferite	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$; $K_2Cr_2O_7$
Trigonal (romboedric)		Trei axe egale înclinate în mod egal, dar nu perpendiculare	As ; Sb ; Bi ; $CaCO_3$ (calcită) ; $MgCO_3$; $NaNO_3$; SiO_2(cuarț)
Hexagonal		Trei axe egale, coplanare, la 60° între ele, și o a patra axă de mărime diferită, perpendiculară pe planul celor trei axe	C (grafit) ; Mg ; Zn ; Cd ; H_2O (gheață) ; MgS

Centrul de simetrie reprezintă punctul care împarte în două părți egale toate liniile drepte care leagă între ele suprafețe exterioare opuse ale cristalului, duse prin acest punct în orice direcție. *Planul de simetrie* împarte cristalul în două jumătăți care se comportă între ele ca un obiect față de imaginea lui în oglindă. Prezența unei *axe de simetrie* face ca la o anumită rotație a cristalului în jurul ei să se obțină o poziție care să coincidă perfect cu cea anterioară.

Întreaga varietate de forme cristaline ale diferitelor substanțe poate fi redusă la 32 *clase de simetrie*, care la rîndul lor pot fi cuprinse în șapte *sisteme cristaline fundamentale* (tabela 15).

Prin sistem cristalin se înțelege totalitatea formelor geometrice care pot fi derivate de la aceeași formă, numită formă primitivă, prin modificări de vîrfuri și de muchii.

În condiţii obişnuite se obţin însă foarte rar cristale cu o formă regulată (numai în cazuri de cristalizări lente); de obicei, din cauza creşterii neuniforme în timpul cristalizării, formele exterioare ale cristalelor se abat de la formele geometrice clasice. Ceea ce rămîn însă constante şi caracteristice pentru un anumit tip cristalin, oricît de denaturată ar fi forma exterioară, sînt *unghiurile dintre feţele cristalului*. De aceea, măsurînd unghiurile dintre feţele unui cristal, se poate stabili sistemul cristalin şi clasa din care face parte cristalul.

Structura internă a cristalelor. Forma regulată şi simetria cristalelor este o consecinţă a structurii lor interne. Această structură internă este determinată de orînduirea, într-un mod regulat şi uniform, a particulelor (atomi, ioni sau molecule) din care se compune cristalul. Particulele sînt înseşi punctele de intersecţie (nodurile) ale unei reţele spaţiale. Prin urmare, cristalele au o *structură reticulară*. De exemplu, un cristal de clorură de sodiu prezintă o distribuţie perfect regulată de ioni de sodiu alternată de

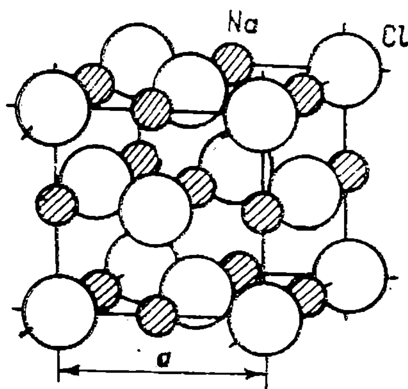


Fig. 66. Reţeaua ionică de NaCl. (a = 5,628 Å)

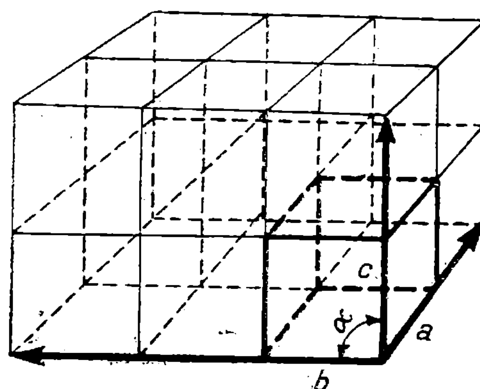


Fig. 67. Celulă elementară.

ioni de clor. Reţeaua spaţială a clorurii de sodiu este formată prin întrepătrunderea reţelelor de ioni de sodiu şi de ioni de clor (fig. 66). În această reţea, fiecare nod, reprezentat, de exemplu, de un ion de sodiu, este înconjurat la egală distanţă de şase ioni de clor. În mod similar, fiecare ion de clor este înconjurat de şase ioni de sodiu. Distanţa dintre centrul unui ion de sodiu şi al unui ion de clor este egală cu jumătatea *constantei de reţea* ($a/2$ = 2,814 Å).

Fiecare substanţă cristalină are o reţea spaţială proprie, caracterizată prin poziţia particulelor şi prin distanţele dintre ele. Cea mai mică porţiune dintr-o reţea spaţială care are toate caracteristicile structurii reţelei se numeşte *celulă elementară*.

Celula elementară are formă paralelipipedică; ea este caracterizată prin lungimea celor trei muchii ale paralelipipedului, prin unghiurile pe care acestea le formează între ele şi prin natura şi poziţia particulelor componente (fig. 67). Cristalul rezultă prin aşezarea una lîngă alta, în cele trei direcţii ale spaţiului, a unui număr enorm de celule elementare.

Forma exterioară a cristalului este determinată de forma şi dimensiunile celulei elementare.

Cunoştinţele asupra structurii reticulare a cristalelor au fost verificate experimental prin cercetări cu ajutorul razelor X.

Faptul că lungimea de undă a razelor X, fiind de ordinul a 10^{-8} cm, ar putea fi comparată cu distanţele interatomice într-un cristal, i-a permis lui *M. von Laue* să folosească un cristal ca reţea de difracţie pentru raze X.

Pentru determinarea reţelei spaţiale a cristalelor există diferite metode experimentale. În una din acestea, *metoda cristalului rotit*, se foloseşte un fascicul de raze X (monocromatice, adică cu o singură lungime de undă),

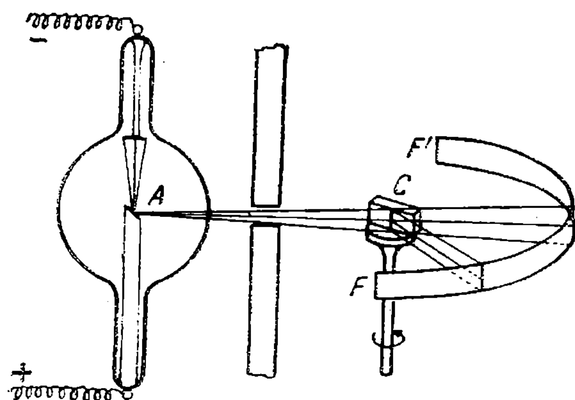


Fig. 68. Determinarea structurii cristalelor cu raze X:
A — anticatod; *C* — cristal; *FF'* — film.

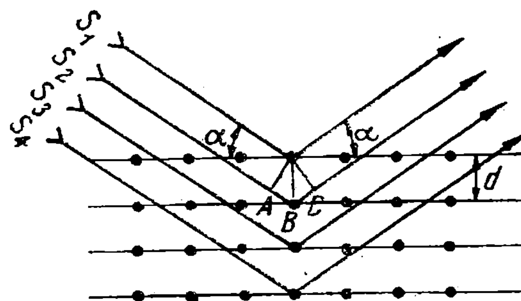


Fig. 69. Interferenţa razelor X pe plane reticulare.

emis de un anticatod dintr-un tub de raze X, trecut printr-o fantă şi dirijat pe suprafaţa unui cristal care se roteşte în jurul uneia din axele sale (fig. 68). Razele reflectate impresionează un film fotografic semicircular, pe care, în timpul rotirii cristalului, la anumite poziţii, apar cu regularitate imagini sub formă de puncte.

Acest fenomen este cauzat de existenţa reţelelor spaţiale în cristale; razele X, la trecerea lor prin reţeaua cristalină, întîlnesc plane reticulare formate de particulele componente (ioni, atomi, grupe de atomi) şi sînt difuzate în acelaşi mod ca şi razele luminoase.

Cînd razele X reflectate părăsesc suprafaţa cristalului, nu toate se mai află în aceeaşi fază, deoarece au străbătut distanţe diferite. Astfel, dacă două raze paralele, S_1 şi S_2, sînt reflectate de particulele cristalului din două plane diferite, între ele există o diferenţă de drum $AB + BC$ (fig. 69), adică de $2d \sin \alpha$ (în care d reprezintă distanţa între cele două plane, iar α — unghiul dintre raza incidentă şi planul reticular al cristalului). Cînd această diferenţă de drum este egală cu lungimea de undă λ sau un multiplu întreg, $n\lambda$, atunci cele două raze S_1 şi S_2 interferează şi se produce o imprimare puternică pe film fotografic. Relaţia:

$$2d \sin \alpha = n\lambda$$

este cunoscută ca *ecuaţia lui Bragg*.

Cînd cristalul continuă să se rotească, la o nouă poziție a lui îi corespunde din nou un unghi α la care ecuația lui Bragg este satisfăcută; se produce din nou interferență și filmul este impresionat în alt punct.

Prin urmare, cu ajutorul unui cristal este posibil să se obțină „un spectru" de raze X alcătuit dintr-un număr de reflexii puternice, separate prin regiuni de slabă intensitate.

Cunoscînd λ și α se pot determina distanțele d între diferitele plane paralele din rețeaua cristalului. De aici se deduce apoi forma și dimensiunile celulei elementare, respectiv tipul rețelei cristaline. Ecuația lui Bragg are importanță fundamentală în studiul cristalelor.

În alte metode, pentru detectarea radiațiilor X reflectate de cristal se folosesc spectrometre de ionizare, contoare Geiger-Müller sau aparate electronice de măsurare.

Forțele de coeziune în rețelele cristaline. Ionii, atomii și moleculele sînt legate între ele în rețele cristaline, prin forțe de coeziune. Se deosebesc cinci tipuri de interacțiuni care pot servi ca forțe de coeziune: forțe ionice, forțe atomice, legături metalice, forțe van der Waals și legături de hidrogen.

Forțe ionice. În cristalele a căror structură rezultă prin așezarea regulată a ionilor elementelor constituente (*rețele ionice*), forțele de rețea sînt atracții electrostatice între acești ioni care îi mențin în pozițiile ocupate în rețeaua cristalină. Deoarece forțele ionice nu sînt dirijate, structura cristalină rezultată sub influența forțelor ionice este determinată de factori geometrici, cum este mărimea relativă a ionilor. Pentru deplasarea ionilor fiind necesară o energie mare, cristalele ionice sînt rigide și au puncte de topire înalte.

Un mare număr de compuși anorganici cristalizează în rețele ionice. Această categorie de cristale include unii compuși binari (săruri și oxizi), cum și compuși cu ioni radicali. Astfel, de exemplu, în sulfați sau carbonați există ioni $[SO_4]^{2-}$ sau $[CO_3]^{2-}$ ca unități în rețeaua cristalină.

Forțe atomice. În cristalele a căror rețea este formată din atomi (*rețele atomice*), forțele de rețea sînt similare celor care formează legăturile covalente în molecule.

Deoarece forțele covalente au direcții anumite, atomii sînt dispuși în rețeaua cristalină în concordanță cu unghiurile pe care le formează valențele fiecărui element. Ca urmare a existenței unor asemenea forțe, care sînt puternice, substanțele cu rețele atomice au duritate mare.

Din această categorie fac parte unele nemetale și combinații ale lor, ca de exemplu carbonul sub forma de diamant.

Legături metalice. Se consideră că în metale, electronii de valență nu ocupă anumite nivele de energie sau orbitali, ca într-un atom izolat, ci nivelele de energie se contopesc formînd *benzi de energie*, cu potențiale mai mici decît ale electronilor periferici ai atomilor. Ca atare, razele atomice efective în cristalele metalice sînt diferite de razele ionice ale acelorași elemente în stare izolată.

În cristalele metalice, forțele de rețea nu au direcție; de aceea, atomii

tind să se așeze de la sine în formații compacte de sfere egale (v. „Metale").

Forțe van der Waals. Cînd rețelele cristaline sînt formate din molecule individuale (*rețele moleculare*), forțele de coeziune între molecule sînt *forțe van der Waals*, identice cu cele existente și în alte stări de agregare a materiei. Asemenea forțe sînt slabe în comparație cu forțele electrostatice sau cu forțele covalente existente în alte rețele cristaline. De aceea, ele pot fi desfăcute cu ușurință, de exemplu prin agitație termică. Așa se explică de ce compușii care formează *cristale moleculare* se topesc la temperaturi joase, sînt de obicei volatili și ușor solubili în dizolvanți nepolari.

Cristalele moleculare sînt foarte des întîlnite la compuși organici, cum și la unii compuși anorganici. Ca exemplu se poate cita sulful rombic și cel monoclinic, cu molecula S_8, sau trioxidul de fosfor, P_4O_6. Forțe van der Waals se întîlnesc însă și în rețele stratificate.

Legături de hidrogen. După teoria mecanică-cuantică a valenței, rezultă că atomul de hidrogen, care are numai un singur orbital stabil, nu poate forma decît o singură legătură covalentă pură și, prin urmare, atracția a doi atomi de către atomul de hidrogen, observată în anumite condiții, trebuie să fie atribuită unor forțe ionice.

Această proprietate a hidrogenului de a putea forma simultan legături cu doi atomi este atribuită volumului extrem de mic al ionului de hidrogen (protonului) care îi conferă o putere de polarizare mare și un număr de coordinație 2.

Ionul pozitiv de hidrogen este nucleul lipsit de electroni, adică protonul. Spre deosebire de ionii pozitivi ai altor elemente, care mai posedă încă un înveliș de electroni, volumul protonului este extrem de mic. Datorită faptului că într-un volum mic este concentrată o sarcină mare, protonul poate fi atras puternic de învelișul electronic al unui ion negativ, în care poate pătrunde, formînd o legătură covalentă. De altfel, protonul nici nu apare liber în reacțiile chimice. (Pe de altă parte, atomul de hidrogen are o slabă afinitate pentru electroni, 32,3 kcal/atom-gram; el își poate completa stratul *K*, formînd ionul H^-, care apare în hidrurile metalice, ca de exemplu Li^+H^-.)

Cationul H^+ fiind extraordinar de mic, poate atrage un anion pînă la distanța internucleară de echilibru, egală cu raza anionului, și apoi, similar, încă un al doilea anion.

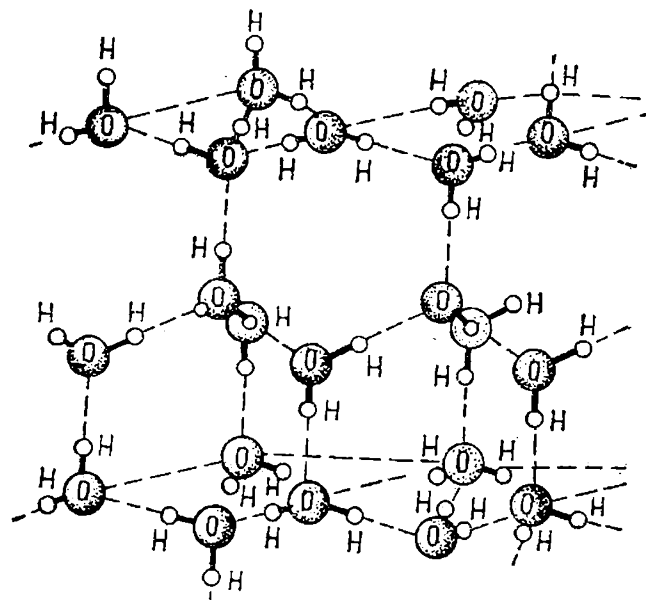


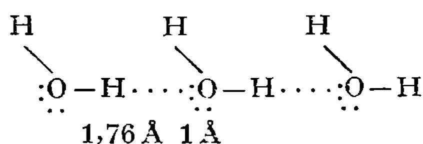
Fig. 70. Așezarea moleculelor în cristalul de gheață (după L. Pauling). (În lungul fiecărei axe oxigen—oxigen se găsește un atom de hidrogen legat mai apropiat de unul din cei doi atomi de oxigen.)

Legături de hidrogen pot forma numai atomii cel mai puternic electronegativi, tăria legăturii de hidrogen crescînd cu creşterea electronegativităţii celor doi atomi legaţi. Deci, după scara electronegativităţii, această capacitate o prezintă în ordine descrescîndă fluorul, oxigenul, azotul şi în măsură foarte mică, clorul.

O asemenea legătură de hidrogen există, de exemplu, în anionul HF_2^-. Tot aşa, studiindu-se cu raze X structura cristalină la gheaţă, s-a observat că fiecare atom de oxigen este înconjurat de alţi patru atomi de oxigen, distribuiţi tetraedric, cu cîte un atom de hidrogen ca legătură între fiecare pereche de atomi de oxigen (fig. 70). Aceasta se datoreşte faptului că atomul de oxigen, pe lîngă doi electroni neîmperecheaţi, care formează două legături covalente cu doi atomi de hidrogen, mai posedă două perechi de electroni neparticipanţi, care permit fiecărui atom de oxigen să mai formeze două legături de hidrogen. Molecula de apă, avînd doi atomi de hidrogen legaţi covalent şi două perechi de electroni neparticipanţi la atomul de oxigen, are posibilitatea să formeze patru legături cu hidrogen. Cele patru legături la fiecare atom de oxigen sînt îndreptate în spaţiu după cele patru axe ale unui tetraedru, ceea ce duce la structura caracteristică a cristalului de gheaţă.

Întrucît orice atom de oxigen mai ia parte la formarea a două legături de hidrogen, întregul cristal de gheaţă este, virtual, o moleculă. Legături de hidrogen există şi în apă lichidă ; numărul lor descreşte însă cu creşterea temperaturii, aşa încît vaporii de apă sînt alcătuiţi numai din molecule aparte de apă şi nu din asociaţii de molecule (v. „Apa").

În toate legăturile de hidrogen, atomul de hidrogen este mai aproape de unul din cei doi atomi electronegativi adiacenţi. De exemplu, în apă,



distanţa între doi atomi de oxigen, legaţi prin hidrogen, este de 2,76 Å, protonul fiind la distanţa de 1,00 Å de unul din atomii de oxigen şi la 1,76 Å de celălalt atom de oxigen.

Printre forţele de coeziune, legăturile de hidrogen sînt intermediare ca lungime, între forţele van der Waals şi forţele covalente.

Energia de reţea. Stabilitatea unui cristal ionic depinde de echilibrarea următoarelor forţe : 1) forţele electrostatice între ionii de semn opus ; 2) forţele van der Waals datorită atracţiei între dipolii oscilanţi din atomii învecinaţi, 3) forţele de repulsie interatomice ; 4) energia de punct zero a cristalului (adică energia de vibraţie a ionilor pe care o are cristalul chiar la zero absolut). De exemplu, componentele energiei de reţea în cazul clorurii de sodiu sînt :

Energie coulombiană	— 8,92 eV
Energie de repulsie	+ 1,03 eV
Energie van der Waals	— 0,13 eV
Energie de punct zero	+ 0,08 eV

Rezultanta acestor forţe de atracţie şi de repulsie conduce la o poziţie de echilibru, cu energie potenţială minimă, adică cu stabilitate maximă. Această energie potenţială minimă este numeric

egală cu energia de rețea a cristalului, prin *energia de rețea înțelegîndu-se descreșterea de energie care însoțește procesul de aducere a ionilor separați de la o distanță infinită în pozițiile pe care le ocupă în rețeaua stabilă.* Deci, energia de rețea este egală și de semn opus cu energia de disociere a cristalului; cu cît energia de rețea este numeric mai mare, cu atît este mai mare energia necesară pentru a rupe cristalul în ionii constituenți.

Structura substanțelor anorganice solide. Studii cu raze X efectuate asupra diferitelor substanțe au dat rezultate interesante pentru chimiști, cu privire la structura unor substanțe simple și substanțe compuse.

Structura substanțelor simple. Structura substanțelor simple este determinată numai de forțele de legătură dintre atomi, care diferă, după cum substanța este un nemetal sau un metal.

N e m e t a l e. Cristalele nemetalelor sînt caracterizate prin faptul că fiecare atom este legat de atomii învecinați prin legături covalente definite de valența lui. Prin urmare, în cristalele nemetalelor, numărul de coordinație este egal cu valența normală a elementului. De exemplu, în rețeaua spațială a diamantului, fiecare atom de carbon este înconjurat de alți patru atomi de carbon așezați în vîrfurile unui tetraedru regulat, legătura între acești atomi făcîndu-se prin covalențe. În modul acesta, diamantul poate fi considerat o „moleculă uriașă", adică un fel de macromoleculă. Așa se explică și duritatea mare a diamantului.

Asemenea structuri au și siliciul, germaniul și staniul cenușiu. Spre deosebire de diamant, care are o rețea alcătuită prin întrepătrundere a două rețele cubice centrate intern (fig. 71), forma alotropică a carbonului, grafitul, cristalizează în sistemul hexagonal. Atomii de carbon sînt dispuși în straturi paralele, distanțate între ele (fig. 72). Distanța între plane, de 3,41 Å, este prea mare ca să corespundă unei legături chimice. De aceea, la grafit, atomul de carbon este legat de alți trei atomi, formînd hexagoane plane, distanța interatomică fiind de 1,42 Å. Forțele care mențin planele

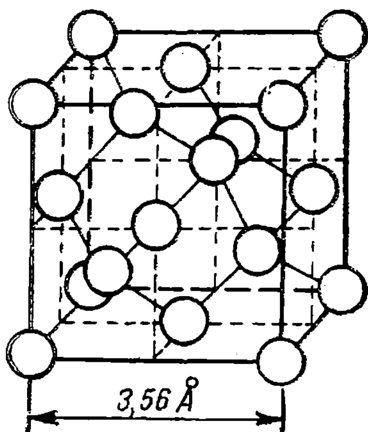


Fig. 71. Rețeaua cristalină a diamantului.

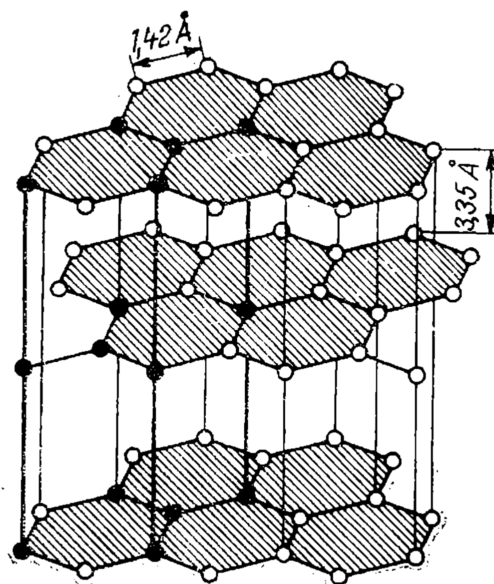


Fig. 72. Rețeaua cristalină a grafitului.

legate între ele sînt forțe van der Waals. Datorită acestor *rețele stratificate*, grafitul are proprietatea de a cliva. (Asemenea rețele stratificate se întîlnesc și la substanțe compuse, ca de exemplu mica sau talcul).

Atomii elementelor din grupa a V-a principală, avînd cinci electroni în stratul electronic exterior, necesită numai trei electroni pentru completarea octetului electronic. De aceea, în cristal, fiecare atom este legat de trei alți atomi prin legături covalente. Astfel cristalele de arsen, antimoniu sau bismut sînt romboedrice, conținînd inele de șase atomi.

Atomii elementelor din grupa a VI-a principală, fiind bivalente, tind să formeze lanțuri. Astfel, la sulful rombic există asemenea lanțuri, dar sînt închise (o moleculă de sulf conține un ciclu de opt atomi) ; sulful plastic însă este alcătuit din lanțuri lungi de atomi. Cristalele de seleniu și telur sînt de fapt alcătuite din lanțuri în spirală legate între ele prin forțe van der Waals.

Dintre elementele grupei a VI-a principale, numai la iod se cunoaște bine structura cristalină, și anume s-a stabilit că iodul este un cristal molecular, unitatea structurii cristalului fiind molecula de iod.

M e t a l e. În metale, atomii legați între ei prin legăturile metalice, sînt dispuși astfel în rețele cristaline încît să rezulte o structură cît mai compactă. Majoritatea elementelor cristalizează în una din cele trei forme de rețea cristalină : cubică cu fețe centrate (cubică compactă), hexagonal compactă sau cubică centrată intern.

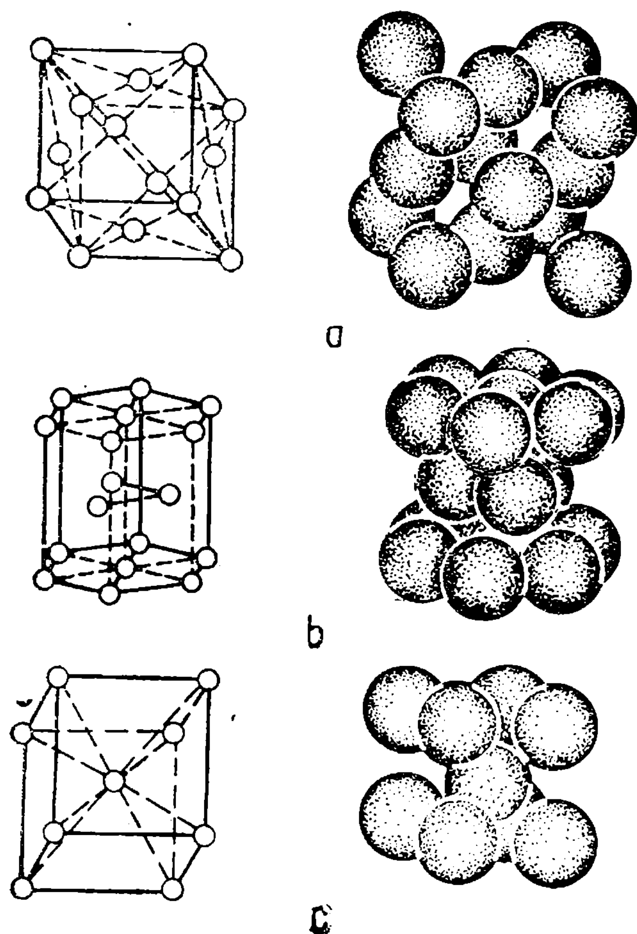


Fig. 73. Tipurile rețelelor cristaline la metale ; *a* – rețea cubică compactă ; *b* – rețea hexagonală compactă ; *c* – rețea cubică centrată intern.

În rețeaua *cubică cu fețe centrate* (*cubică compactă*) fiecare atom este înconjurat de alți 12 atomi în imediata vecinătate ; așezarea lor corespunde vîrfurilor și centrelor fețelor unui cub (fig. 73, *a*). În asemenea tip de rețea cristalizează calciul, aluminiul, cuprul, plumbul, nichelul, aurul, argintul, platina etc.

În rețeaua *hexagonală compactă* fiecare atom este înconjurat de asemenea de alți 12 atomi echidistanți, dispuși însă diferit decît în rețeaua cubică compactă (fig. 73, *b*). În acest tip de rețea cristalizează beriliul, magneziul, zincul, cadmiul, titanul etc.

Din cele 74 metale existente, circa 50 prezintă una din aceste

două structuri, sau ambele. Restul de metale au o structură cubică centrată intern.

În rețeaua *cubică centrată intern* fiecare atom este înconjurat de alți opt atomi; așezarea lor corespunde vîrfurilor și centrului unui cub (fig. 73, *c*). O asemenea rețea cristalină o prezintă litiul, sodiul, potasiul, bariul, cromul, vanadiul, molibdenul etc.

Unele metale au structuri mai complexe, ca de exemplu staniul, care cristalizează în sistemul tetragonal.

Ținînd seamă că în rețelele cubice compacte și hexagonale compacte numărul de coordinație este 12, iar în rețelele cubice centrate intern numărul de coordinație este 8, este evident că atomii în metal nu pot fi legați prin legături covalente simple (formate prin împerecheri de electroni), numărul electronilor disponibili fiind insuficient și că acești atomi trebuie să fie menținuți laolaltă printr-un tip special de legături (v. cap. „Metale").

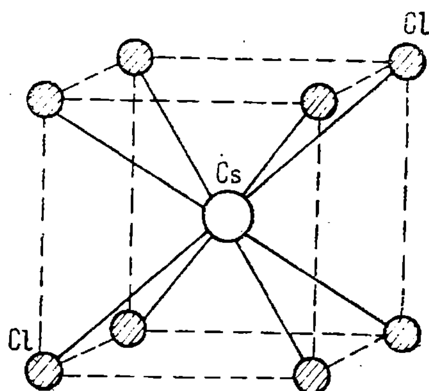


Fig. 74. Rețeaua cristalină a clorurii de cesiu.

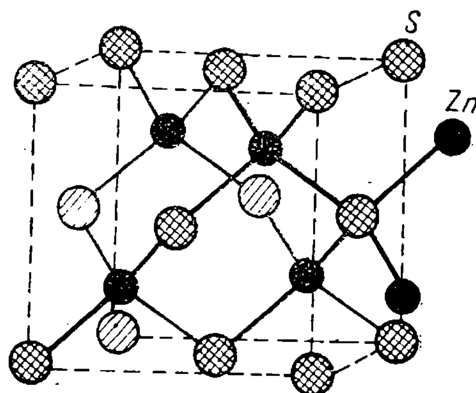


Fig. 75. Rețeaua cristalină a sulfurii de zinc.

Structura unor compuși binari. Cercetări efectuate au arătat că structura cristalului unui compus binar (AX sau AX_2) este determinată de raportul razelor atomilor (sau ionilor), cum și de caracterul legăturilor între atomi (sau ioni). Astfel, deși au aceeași formulă generală, clorura de sodiu are rețeaua cubică cu fețe centrate (fig. 66), pe cînd clorura de cesiu are rețeaua cubică centrată intern (fig. 74). Explicația este că ionul Na^+ are dimensiuni mici, din care cauză numai șase ioni Cl^- au loc în jurul lui, ceea ce conduce la tipul cu fețe centrate al rețelei cubice. Deoarece ionul Cs^+ are dimensiuni mai mari, el poate fi înconjurat de opt ioni Cl^-, ceea ce duce la structura cubică centrată intern. S-a constatat că la halogenuri de metale alcaline, în cazul în care raportul razelor ionice r_+/r_- este mai mare de 0,73, atunci rețeaua cristalină are structura rețelei de CsCl, iar dacă valoarea acestui raport este cuprinsă între 0,73 și 0,41, rețeaua cristalină are structura rețelei de NaCl.

Faptul că la halogenurile de litiu, la un raport r_+/r_- cuprins între 0,41 și 0,22, numărul de coordinație nu este patru, ci șase, se datorește repulsiei

electrostatice dintre ionii negativi, care duce la o creştere efectivă a dimensiunii ionului de litiu şi, deci, a raportului dintre raze. De obicei însă, cînd raportul dintre raze are o valoare mai mică de 0,41, compusul are o reţea de tipul oxidului de zinc sau sulfurii de zinc (fig. 75) ; fiecare ion este înconjurat de patru ioni de semn opus. O asemenea reţea (similară diamantului) se întîlneşte la compuşii cu formula AX la care legătura ionică are şi caracter de legătură covalentă, ca de exemplu sulfura de zinc sau iodura de argint etc.

La compuşii cu formula AX_2, numărul de coordinaţie descreşte cînd raportul r_+/r_- descreşte. Astfel, la fluorura de calciu, CaF_2, numărul

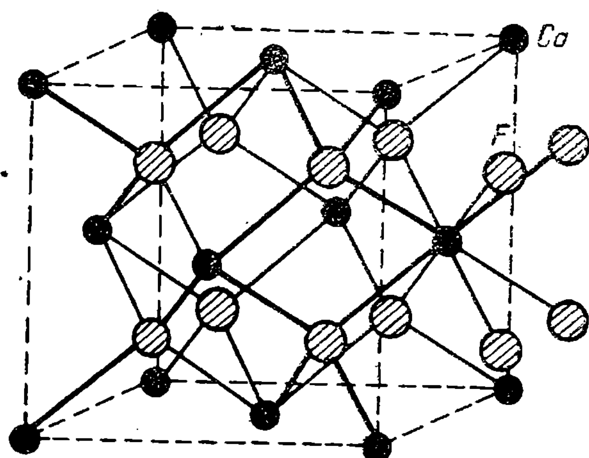


Fig. 76. Reţeaua cristalină a fluorurii de calciu.

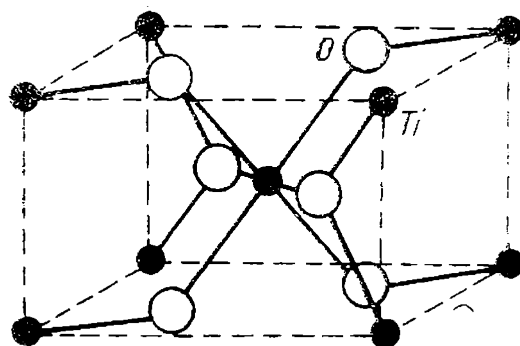


Fig. 77. Reţeaua cristalină a bioxidului de titan.

de coordinaţie pentru calciu este opt şi pentru fluor este patru (fig. 76), pe cînd la bioxidul de titan, TiO_2, el este şase pentru titan şi trei pentru oxigen (fig. 77) ; în acest caz, la un raport r_+/r_- mai mare de 0,73 (raza ionului negativ este mică în comparaţie cu raza ionului pozitiv), reţelele compuşilor au structura reţelei de fluorură de calciu, pe cînd la valori ale raportului r_+/r_- cuprins între 0,75 şi 0,41, compuşii au reţele cu structura reţelei de bioxid de titan.

Izomorfism. Există substanţe, ca de exemplu, $CaCO_3$, $MgCO_3$, $ZnCO_3$ sau $BaSO_4$, $PbSO_4$, care cristalizează în aceeaşi formă cristalină. *Proprietatea substanţelor cu compoziţie chimică diferită de a cristaliza în aceeaşi formă cristalină se numeşte izomorfism, iar substanţele respective, izomorfe* (în lb. greacă *izomorf* = aceeaşi formă).

Pentru ca două săruri să fie izomorfe, adică să cristalizeze în aceeaşi formă cristalină, cu unghiuri interfaciale şi raporturi dintre axe aproximativ egale, trebuie să fie satisfăcute condiţiile :

— cele două substanţe trebuie să aibă acelaşi tip de formulă ;
— grupele ionice să aibă aceeaşi formă stereochimică ;
— dimensiunile relative ale unităţilor structurale (ioni sau atomi) trebuie să fie aproximativ egale ;

— caracteristicile ionice şi covalente ale legăturilor trebuie să fie similare în cele două substanţe.

Îndeplinind aceste condiţii, de exemplu $NaNO_3$ şi $CaCO_3$ sînt izomorfe, deşi au proprietăţi chimice diferite, dar $NaNO_3$ nu este izomorf cu $NaClO_3$, deoarece ionul ClO_3^- avînd structura piramidală, este diferit ca formă stereochimică de ionul NO_3^-, care are structură plană.

Un amestec de două săruri izomorfe lăsat să cristalizeze din soluţie se separă sub forma unui solid omogen, care conţine cele două substanţe (într-o proporţie care depinde de compoziţia soluţiei). *Asemenea solide omogene care conţin doi sau mai mulţi compuşi izomorfi se numesc cristale mixte* sau, uneori, *soluţii solide.*

Formarea de cristale mixte este o caracteristică a substanţelor izomorfe.

Substanţele izomorfe se mai caracterizează prin faptul că un cristal al unui compus continuă să crească în cazul în care este aşezat în soluţia saturată a unui alt compus, izomorf cu el; a doua substanţă se depune pe cristalul primei substanţe, fără să se modifice forma.

Atît formarea de soluţii solide cît şi creşterea cristalelor în soluţiile saturate a unei sări izomorfe pot avea loc numai dacă dimensiunile celulelor elementare din reţelele spaţiale ale sărurilor izomorfe nu diferă decît cel mult cu 10%.

Polimorfism. Unele substanţe pot exista în mai multe forme (modificaţii) cristaline. De exemplu, sulful poate cristaliza în sistemul rombic şi în sistemul monoclinic. Modificaţia respectivă depinde de condiţiile de cristalizare, mai ales de temperatură.

Proprietatea unei substanţe de a cristaliza în mai multe forme cristaline se numeşte polimorfism, iar substanţa respectivă, polimorfă.

Dacă o substanţă există în două modificaţii diferite, ea este *dimorfă*; tot aşa se cunosc substanţe *trimorfe* şi aşa mai departe.

Polimorfismul se întîlneşte la diferite substanţe simple sau compuse. La substanţele simple, el este numit *alotropie*. Astfel, sulful, fosforul, carbonul, deoarece pot cristaliza în diferite sisteme de cristalizare, au diferite modificaţii *alotropice* [1].

Dacă fiecare din formele unei substanţe polimorfe este izomorfă cu o formă a unei alte substanţe polimorfe, fenomenul se numeşte *izopolimorfism*. Un exemplu de izodimorfism îl prezintă sulfaţii de magneziu, de zinc, de nichel, de cobalt şi de mangan ($M^{II}SO_4 \cdot 7H_2O$), care există atît în modificaţii rombice cît şi monoclinice.

---

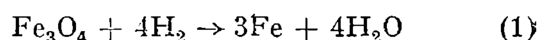
[1]) În acest caz, proprietăţile fizice sînt diferite. Uneori alotropia duce şi la structuri chimice diferite, ca în cazul oxigen-ozon.

12

ECHILIBRUL CHIMIC

Echilibrul chimic. Există reacţii care par că se desfăşoară într-un singur sens, la dreapta. De exemplu, la arderea carbonului în exces de oxigen, la terminarea reacţiei nu se mai constată prezenţa carbonului solid. Un exemplu similar îl prezintă oxidarea sulfului.

Tot aşa, dacă printr-un tub se trece un curent de hidrogen peste oxid de fier, Fe_3O_4, încălzit la roşu (fig. 78), acesta este redus la metal şi se formează apă:



$$Fe_3O_4 + 4H_2 \rightarrow 3Fe + 4H_2O \qquad (1)$$

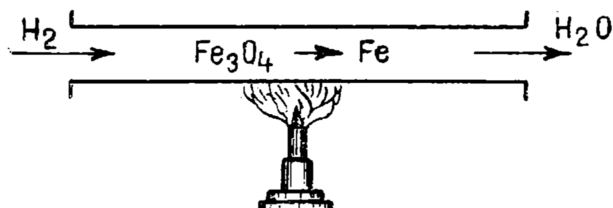
Dacă însă prin tub se trece un curent de vapori de apă peste fier, se formează oxid de fier şi hidrogen:

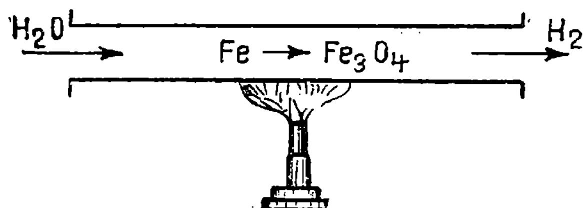


$$3Fe + 4H_2O \rightarrow Fe_3O_4 + 4H_2 \qquad (2)$$

Dacă se introduc fier şi vapori de apă într-un tub închis la ambele capete şi se încălzeşte un timp, la deschiderea tubului se găsesc: fier, vapori de apă, oxid de fier şi hidrogen.

Explicaţia este următoarea: în cazul (1), curentul de hidrogen îndepărtează din tub vaporii de apă formaţi, înainte ca aceştia să reacţioneze cu fierul; reacţia se termină cînd tot oxidul de fier este redus la fier. În cazul (2), curentul de vapori de apă îndepărtează din tub hidrogenul rezultat, înainte ca acesta să reacţioneze cu oxidul de fier; reacţia se





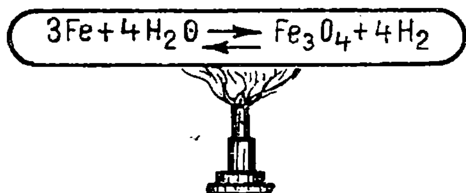


Fig. 78. Demonstrarea reacţiilor directe şi inverse.

termină cînd tot fierul este oxidat la oxid. Cînd produsele rezultate din reacţie nu sînt îndepărtate (3), ambele reacţii sînt posibile; cele patru substanţe rămîn în contact, ceea ce se poate exprima astfel:



$$Fe_3O_4 + 4H_2 \rightleftarrows 3Fe + 4H_2O \qquad (3)$$

Aşadar, în primele două cazuri, reacţiile se produc *cantitativ într-un singur sens*. În cazul (3), în vas închis, produsele formate în urma reacţiei, reacţionează parţial între ele pentru a reface substanţele iniţiale, adică cele două reacţii se produc simultan în două sensuri.

În scriere, pentru a se arăta că o reacţie se produce în anumit sens, se înlocuieşte semnul egal (=) din ecuaţia chimică, cu o săgeată cu vîrful spre dreapta (→), adică spre substanţele nou formate, iar pentru a arăta că reacţiile se produc în amîndouă sensurile, se pun două săgeţi contrarii (⇄) între cele două părţi ale ecuaţiei chimice.

Reacţiile care se produc simultan în ambele sensuri, astfel încît sînt prezenţi cantitativ atît reactanţii cît şi produsele de reacţie, duc la o stare finală de netransformare chimică: *un echilibru chimic.*

Nu orice stare de netransformare chimică reprezintă însă un echilibru chimic. De exemplu, un amestec de hidrogen şi oxigen (amestec detonant), la temperatura camerei nu se transformă din punct de vedere chimic. Este, însă, suficientă prezenţa unei scîntei electrice sau a unei flăcări ca reacţia să se producă. Deci, acesta nu este un caz de echilibru chimic (ci de un sistem inhibat).

La o reacţie chimică interesează, însă, nu numai desfăşurarea ei, ci şi durata necesară atingerii echilibrului. Această problemă prezintă importanţă mai ales în tehnică; cu cît o reacţie se desfăşoară mai repede, cu atît într-un timp dat se obţine o cantitate mai mare de produse finale şi, deci, producţia devine mai rentabilă.

O măsură în acest sens este *viteza de reacţie,* care stabileşte cantitatea de substanţă transformată în unitate de timp. Viteza de reacţie depinde de diferiţi factori, în primul rînd de concentraţiile substanţelor participante.

Cu cît moleculele activate a două substanţe au posibilitatea să se ciocnească de mai multe ori între ele, cu atît reacţia are loc mai repede (v. „Noţiuni de cinetică chimică"). De aceea, cu cît există mai multe molecule într-un spaţiu, cu atît există posibilităţi mai mari de ciocniri între ele. Or, numărul de molecule al unei substanţe existente în unitatea de volum reprezintă concentraţia acelei substanţe. Deci, prin creşterea concentraţiei substanţelor care reacţionează creşte şi viteza de reacţie.

Astfel, dacă într-o reacţie notată în mod general:



$$A + B = C$$

se notează concentraţia moleculară a substanţei A cu [A] şi concentraţia moleculară a substanţei B cu [B], atunci viteza de reacţie v este:

$$v = k\,[A]\cdot[B]$$

în care k este *constanta de viteză.*

Dacă, drept exemplu, se consideră reacția de descompunere și de formare a apei și se notează cu v_1 viteza de reacție a formării apei și cu v_2 viteza de reacție a descompunerii apei, ecuațiile acestor viteze sînt:

$$v_1 = k_1[H_2]\cdot[H_2]\cdot[O_2] = k_1[H_2]^2\cdot[O_2]$$

$$v_2 = k_2[H_2O]\cdot[H_2O] = k_2[H_2O]^2$$

(coeficienții reacției apar ca exponenți ai concentrațiilor).

La început, v_1 este mai mare decît v_2, deoarece concentrația de hidrogen și oxigen fiind mare, se vor forma multe molecule de apă. Pe măsură însă ce aceste concentrații scad, scade și viteza de reacție v_1. Pe de altă parte, pe măsură ce s-au format molecule de apă, o parte din ele se descompun; descompunerea devine mai intensă cu cît concentrația de molecule de apă este mai mare. Așadar, cu cît viteza v_1 se micșorează, cu atît v_2 crește. La un moment dat, v_1 devine egal cu v_2; în acest moment se stabilește un echilibru chimic.

Aceasta nu înseamnă că reacția directă și cea inversă încetează; ele continuă în sensuri opuse cu viteze egale, adică numărul de molecule de apă care se formează într-o unitate de timp este egal cu numărul de molecule care se descompun; prin urmare, echilibrul stabilit este un *echilibru dinamic*. Din acest moment concentrațiile reactanților nu se mai schimbă.

Constanta de echilibru. La echilibru, vitezele ambelor reacții fiind egale între ele ($v_1 = v_2$), înseamnă că și:

$$k_1[H_2]^2\cdot[O_2] = k_2[H_2O]^2$$

de unde:

$$\frac{[H_2O]^2}{[H_2]^2\cdot[O_2]} = \frac{k_1}{k_2}.$$

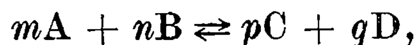
Deoarece k_1 și k_2 sînt două mărimi constante, rezultă că și cîtul lor este o mărime constantă; acesta se numește *constanta de echilibru* și se notează cu K:

$$\frac{k_1}{k_2} = K.$$

Deci, în cazul apei:

$$\frac{[H_2O]^2}{[H_2]^2\cdot[O_2]} = K.$$

În cazul unei ecuații generale:



$$mA + nB \rightleftarrows pC + qD,$$

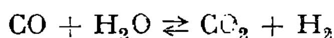
constanta de echilibru are expresia:

$$\frac{[C]^p\cdot[D]^q}{[A]^m\,[B]^n} = K.$$

Prin urmare, *la echilibru, raportul între produsul concentrațiilor substanțelor finale și produsul concentrațiilor substanțelor inițiale ale reacției este constant la o temperatură dată.*

Aceasta constituie *legea acțiunii maselor*, elaborată de *C. M. Guldberg* și *P. Waage* în 1867 (și numită astfel deoarece ei au folosit termenul de „masă activă" în loc de concentrație molară).

Astfel, pentru reacția:

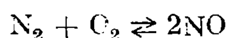


$$CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2$$

constanta de echilibru se exprimă:

$$K = \frac{[CO_2]\cdot[H_2]}{[CO]\cdot[H_2O]}$$

Tot așa pentru reacția:



$$N_2 + O_2 \rightleftarrows 2NO$$

constanta de echilibru este:

$$K = \frac{[NO]^2}{[N_2]\cdot[O_2]}.$$

Concentrațiile sînt indicate, de obicei, în mol/l. În cazul gazelor se folosesc și presiunile parțiale sau fracțiile molare (v. „Legile gazelor".) La lichide, concentrația se exprimă, de asemenea, în fracții molare. La echilibre eterogene se ține seamă numai de presiunile parțiale sau de concentrațiile acelor substanțe care apar numai în faza gazoasă.

Constanta de echilibru poate fi calculată, fie cunoscînd concentrațiile de echilibru ale substanțelor care intervin în reacție, fie cunoscînd constantele de viteză ale celor două reacții inverse.

Exemplul 1. Să se determine constanta de echilibru a reacției de descompunere a acidului iodhidric, cunoscînd concentrațiile la echilibru ale reactanților, la temperatura de 440°C:

$$[H_2] = 0{,}0017;\ [J_2] = 0{,}0114;\ [HJ] = 0{,}0315.$$

R e z o l v a r e. Conform legii acțiunii maselor:

$$K = \frac{[H_2]\cdot[J_2]}{[HJ]^2} = \frac{0{,}0017\cdot 0{,}0114}{0{,}0315^2} = 0{,}02.$$

Exemplul 2. Să se determine constanta de echilibru a reacției de descompunere a acidului iodhidric, cunoscînd vitezele celor două reacții, directă și inversă: $k_1 = 0{,}0025$ și $k_2 = 0{,}14$.

R e z o l v a r e.

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{0{,}0025}{0{,}14} = 0{,}02.$$

Exemplul 3. Să se determine randamentul în CO (în procente) dacă CO_2 și H_2 se găsesc în părți egale, iar constanta de echilibru este 3.

R e z o l v a r e. Ecuația reacției este: $CO_2 + H_2 \rightleftarrows CO + H_2O$.

Dacă se notează cu c moli, cantitatea inițială de CO_2 și deci și de H_2, din care, pînă la echilibru, reacționează x moli, atunci concentrația de CO_2 și H_2 la echilibru este $(c - x)$ moli, iar cantitățile de CO și H_2O formate sînt x moli. Conform legii acțiunii maselor:

$$K = \frac{[CO]\cdot[H_2O]}{[CO_2]\cdot[H_2]} = \frac{x\cdot x}{(c-x)(c-x)} = \frac{x^2}{(c-x)^2} = 3.$$

Deci:

$$\frac{x}{c-x} = \sqrt{3}$$

De unde:

$$x = \frac{1,73}{2,73}\,c$$

Deci randamentul reprezintă 63,3 % din cantitatea inițială.

Constantele de echilibru sînt determinate experimental aproape pentru toate reacțiile chimice mai răspîndite în procesele industriale; pentru calcule practice, valorile lor se găsesc în tabele.

Principiul echilibrului mobil. Influența diferiților factori asupra poziției de echilibru într-o reacție reversibilă a fost exprimată în mod calitativ prin principiul echilibrului mobil, enunțat în mod independent de către *H. Le Chatelier* (1885) și *F. Braun* (1886) sub următoarea formă: *Dacă se modifică unul din factorii (cum ar fi temperatura și presiunea) la care un sistem este în echilibru, sistemul va tinde de la sine să anuleze, pe măsura posibilului, efectul acestei modificări.*

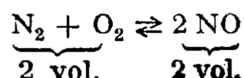
De exemplu, dacă se mărește presiunea unui amestec de gaze la echilibru, ceea ce înseamnă că se micșorează volumul ocupat de moleculele lor, reacția va tinde să aibă loc în sensul descreșterii numărului de molecule și echilibrul va fi deplasat în acea direcție; în mod similar, o micșorare a presiunii va produce o deplasare în direcția unui număr mărit de molecule.

Principiul echilibrului mobil se aplică atît la echilibre fizice cît și la cele chimice.

Factorii care influențează echilibrul chimic. Poziția echilibrului chimic poate fi deplasată sub influența presiunii, temperaturii și concentrației.

Variația presiunii. La reacțiile între substanțe solide sau lichide, presiunea nu influențează perceptibil viteza cu care se desfășoară reacția, deoarece volumele ocupate de substanțele solide și lichide variază de obicei foarte puțin sub influența presiunii; în acest caz, echilibrul nu se deplasează.

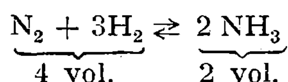
În cazul gazelor, cînd în timpul reacției nu se modifică numărul de molecule (numărul de molecule ale reactanților este egal cu numărul de molecule ale produselor de reacție), adică reacția decurge fără variație de volum, poziția echilibrului nu este influențată de presiune. De exemplu în cazul reacției:



$$\underbrace{N_2 + O_2}_{2\ \text{vol.}} \rightleftarrows \underbrace{2\,NO}_{2\ \text{vol.}}$$

unde din două volume de reactanți rezultă două volume de produse de reacție, presiunea acționează la fel atît asupra vitezei reacției directe, cît și asupra reacției inverse; deci echilibrul nu este influențat.

Dacă în timpul unei reacții în fază gazoasă se modifică însă numărul de molecule, atunci variația presiunii modifică poziția echilibrului, și anume o mărire a presiunii îl deplasează spre partea unde numărul de molecule este mai mic. De exemplu, în cazul sintezei amoniacului:



$$\underbrace{N_2 + 3H_2}_{4\ \text{vol.}} \rightleftarrows \underbrace{2\,NH_3}_{2\ \text{vol.}}$$

din patru volume de reactanți rezultă două volume de produs de reacție. Cum la mărirea presiunii, volumul unui gaz se micșorează, în acest caz presiunea influențează neuniform viteza celor două reacții: cu creșterea presiunii, viteza reacției directe va crește mai mult decît viteza reacției inverse. Ca urmare, echilibrul se va deplasa spre dreapta, adică spre formare de amoniac.

Deci, *dacă la o reacție în fază gazoasă se mărește presiunea, echilibrul se deplasează spre partea unde se formează un număr mai mic de molecule, și invers. Cînd în ambele părți ale ecuației chimice există același număr total de molecule, schimbarea presiunii nu influențează echilibrul chimic.*

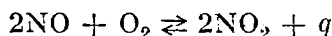
Variația temperaturii. Viteza unei reacții chimice este influențată de variația temperaturii. De exemplu, descompunerea carbonatului de calciu:



$$CaCO_3 \rightleftarrows CaO + CO_2 - q$$

se produce cu atît mai repede, cu cît temperatura este mai mică. De fapt, creșterea temperaturii unui sistem în echilibru chimic face să crească viteza ambelor reacții, însă nu în mod egal, deoarece una din reacții este endotermă, pe cînd cealaltă reacție este exotermă. Descompunerea carbonatului este o reacție endotermă; deci, prin încălzire, reacția este ajutată în desfășurarea ei. În acest caz, echilibrul se deplasează spre dreapta, adică spre formare, cu viteză mai mare, a oxidului de calciu și a bioxidului de carbon.

Tot așa, transformarea oxidului de azot în bioxid de azot:



$$2NO + O_2 \rightleftarrows 2NO_2 + q$$

fiind o reacție exotermă, necesită răcire (cu cît căldura degajată din reacție este îndepărtată mai repede, cu atît reacția de formare a bioxidului de azot se desfășoară mai repede).

Deci, la încălzirea unui sistem în echilibru, echilibrul se deplasează în direcția reacției endoterme; la răcire, în direcția reacției exoterme.

Variația concentrației reactanților. Dacă se mărește concentrația uneia dintre substanțele participante la reacție, atunci echilibrul se deplasează în direcția consumării acestei substanțe, așa cum rezultă din legea acțiunii maselor. De exemplu, la formarea trioxidului de sulf:



$$2SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2SO_3$$

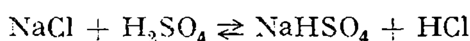
constanta de echilibru este :

$$K = \frac{[SO_3]^2}{[SO_2]^2 \cdot [O_2]}.$$

Dacă se mărește concentrația oxigenului, adică numitorul devine mai mare, pentru ca constanta de echilibru *K* să nu se modifice, trebuie să se mărească și numărătorul, ceea ce înseamnă creșterea concentrației trioxidului de sulf, deci deplasarea echilibrului spre dreapta.

De aceea, în practica industrială se introduce în exces unul din reactanții mai ieftini, pentru deplasarea reacției spre dreapta.

Dacă se micșorează concentrația uneia din substanțele participante la reacție, echilibrul se deplasează în sensul formării acestei substanțe. De exemplu, la formarea acidului clorhidric din clorură de sodiu și acid sulfuric :



$$NaCl + H_2SO_4 \rightleftarrows NaHSO_4 + HCl$$

constanta de echilibru este :

$$K = \frac{[NaHSO_4] \cdot [HCl]}{[NaCl] \cdot [H_2SO_4]}.$$

Acidul clorhidric fiind gaz, se degajă; deci, concentrația lui din soluție se micșorează. Pentru ca constanta de echilibru să nu se modifice trebuie să se micșoreze și numitorul, ceea ce înseamnă deplasarea echilibrului spre dreapta.

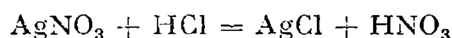
Din cele expuse reiese că dacă produsele reacției sînt imediat îndepărtate din zona de reacție, echilibrul reacției directe se deplasează spre dreapta. De aceea, în practica industrială se urmărește ca procesul chimic să se desfășoare în permanență în sensul ca produsele reacției să fie eliminate în mod continuu din instalație, iar în locul lor se adaugă mereu noi cantități de substanțe inițiale.

Prin urmare, dacă la o reacție se mărește concentrația uneia din substanțe, atunci echilibrul se deplasează în sensul consumării acestei substanțe; dacă se micșorează concentrația unei substanțe, echilibrul se deplasează în sensul formării acestei substanțe.

13

NOȚIUNI DE CINETICĂ CHIMICĂ

Viteza de reacție. Toate reacțiile chimice se desfășoară într-un anumit timp, după condițiile în care au loc (concentrația reactanților, temperatura, prezența unui catalizator etc.). Unele reacții se produc atît de repede încît par instantanee; de exemplu, precipitarea clorurii de argint, AgCl, din azotat de argint, $AgNO_3$, și acid clorhidric, HCl:

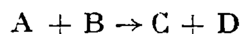


$$AgNO_3 + HCl = AgCl + HNO_3$$

Altele se produc așa de lent, la temperatura obișnuită, încît nici nu se observă o schimbare aparentă decît după mult timp; de exemplu corodarea fierului de rugină. Sînt însă o serie de procese care se desfășoară cu viteze măsurabile la temperaturi accesibile în laborator și producție. *Studiul vitezelor cu care se desfășoară reacțiile și influența condițiilor asupra acestor reacții formează obiectul cineticii chimice.*

Ca măsură pentru desfășurarea în timp a unei reacții chimice folosește *viteza de reacție, v.*

Dacă se consideră o reacție chimică în forma generală:



$$A + B \rightarrow C + D$$

se constată că, pe măsura desfășurării reacției, concentrațiile reactanților, A și B, scad, în timp ce concentrațiile produselor de reacție, C și D, cresc. Deci este indiferent care din substanțe sînt luate în considerare.

Cum concentrațiile variază în fiecare moment, trebuie considerată modificarea unei concentrații într-un interval de timp foarte mic, dt. Notînd cu x cantitatea de substanță descompusă, raportul $\mathrm{d}x/\mathrm{d}t$ este o măsură a vitezei de descompunere; el reprezintă *viteza de reacție.*

***Deci**, viteza de reacție, v, a unei reacții chimice este egală cu raportul diferențialelor concentrației și timpului* :

$$v = \frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}.$$

Viteza de reacție nu este constantă, ci depinde de diferiți factori: concentrație, temperatură, catalizatori etc.

Ordinul de reacție. *Prin ordinul de reacție se înțelege numărul de atomi sau molecule ale căror concentrații determină viteza de reacție.* Se spune că o reacție chimică este de ordinul n dacă viteza ei de reacție este direct proporțională cu produsul a n concentrații. În studiul cineticii chimice, reacțiile se împart în clase determinate de ordinul de reacție.

În *reacțiile de ordinul I*, viteza de reacție este direct proporțională cu concentrația substanței reactante.

Astfel, dacă se consideră reacția în forma generală:



$$A \rightarrow B + C$$

(pentru simplificare se consideră numai reacția de la stînga la dreapta), expresia matematică a vitezei de reacție este:

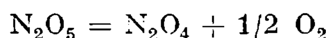
$$\frac{-d[A]}{dt} = k_1 [A], \tag{1}$$

unde [A] este concentrația reactantului la timpul t, iar k_1 — o constantă de proporționalitate, numită *viteză de reacție specifică* sau *constantă de viteză*. Semnul negativ arată că la creșterea lui t, concentrația [A] descrește.

Toate reacțiile chimice a căror viteză se poate exprima prin relația (1) se numesc reacții de ordinul I.

La o reacție de ordinul I, viteza de reacție este proporțională cu concentrația moleculelor care se descompun.

Un exemplu de reacție de ordinul I este descompunerea pentoxidului de azot:



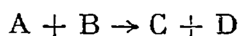
$$N_2O_5 = N_2O_4 + 1/2\ O_2$$

la care viteza de reacție este:

$$\frac{-d[N_2O_5]}{dt} = k\ [N_2O_5]$$

În *reacțiile de ordinul II*, viteza de reacție depinde de doi termeni de reacție; ea se poate referi la doi reactanți diferiți sau la același reactant.

Astfel, se consideră reacția în fază gazoasă între două componente:



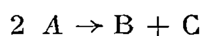
$$A + B \rightarrow C + D$$

O asemenea reacție poate avea loc numai atunci cînd moleculele reactanților se ciocnesc între ele; cu cît numărul de ciocniri posibile este mai mare, cu atît pot reacționa mai multe molecule și, deci, viteza de

reacție este mai mare. Prin urmare, viteza de reacție este dependentă de produsul concentrațiilor, expresia ei matematică fiind :

$$\frac{-d[A]}{dt} = \frac{-d[B]}{dt} = k_2 [A][B]. \qquad (2)$$

La reacții de tipul :



$$2\,A \rightarrow B + C$$

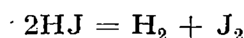
viteza de reacție se exprimă prin relația :

$$\frac{-d[A]}{dt} = k_2 [A]^2 \qquad (3)$$

Toate reacțiile chimice a căror viteză este dată de relația (2) sau de relația (3) se numesc reacții de ordinul II.

La o reacție de ordinul II, viteza de reacție este proporțională cu produsul a două concentrații, respectiv proporțională cu pătratul concentrației produsului inițial.

Un exemplu de reacție de ordinul II este descompunerea acidului iodhidric :



$$2HJ = H_2 + J_2$$

la care viteza de reacție este :

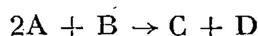
$$\frac{-d[HJ]}{dt} = k [HJ]^2$$

Pentru *reacțiile de ordinul* III sau de ordin mai mare, viteza de reacție se determină în mod similar reacțiilor de ordinul II.

Astfel, notînd în forma generală reacțiile :



$$A + B + C \rightarrow D + E$$



$$2A + B \rightarrow C + D$$



$$3A \rightarrow B + C$$

expresiile vitezelor de reacții sînt :

$$\frac{-d[A]}{dt} = k_3[A][B][C] \qquad (4)$$

$$\frac{-d[A]}{dt} = k_3 [A]^2[B] \qquad (5)$$

$$\frac{-d[A]}{dt} = k_3 [A]^3 \qquad (6)$$

În cazul unei reacţii *de ordinul n*, viteza de reacţie are expresia:

$$\frac{-d[A]}{dt} = k_n [A]^n. \quad (7)$$

În general, dacă viteza unei reacţii chimice este proporţională cu puterea n_1 a concentraţiei unui reactant A, cu puterea n_2 a concentraţiei unui reactant B, cu puterea n_3 a concentraţiei unui reactant C etc.:

$$v = k [A]^{n_1} [B]^{n_2} [C]^{n_3} \ldots, \quad (8)$$

atunci reacţia este de ordinul total n, unde n reprezintă suma exponenţilor substanţelor reactante:

$$n = n_1 + n_2 + n_3 + \ldots \quad (9)$$

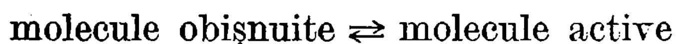
Ordinul de reacţie poate fi determinat pe diferite căi (pe cale grafică, prin calcularea constantelor de viteză la diferite momente etc.).

Variaţia vitezei de reacţie cu temperatura. Viteza de reacţie creşte cu temperatura. Astfel, s-a constatat că la o creştere de temperatură de 10°C, viteza de reacţie creşte de 2—3 ori.

S-a atribuit această mărire a vitezei de reacţie, măririi numărului de ciocniri între molecule, ţinînd seamă că o creştere de temperatură măreşte mobilitatea moleculelor, deci probabilitatea să se ciocnească între ele este mai mare. Totuşi, faptul că reacţii diferite, care la aceeaşi temperatură şi la aceeaşi concentraţie au acelaşi număr de ciocniri, se desfăşoară cu viteze diferite, a dovedit că numărul de ciocniri între molecule nu este factor hotărîtor pentru viteza unei reacţii. În adevăr, dacă ciocnirile ar fi cauza desfăşurării unei reacţii, ar însemna că reacţiile în fază gazoasă să aibă viteze de reacţie foarte mari, ceea ce nu corespunde realităţii.

De exemplu, s-a calculat că la temperatura de 556°K şi la o concentraţie de 1 mol/l, numărul de ciocniri între moleculele de acid iodhidric este de $6 \cdot 10^{31}$ ciocniri/s·ml. Pe bază de date experimentale asupra disociaţiei acidului iodhidric, la aceeaşi temperatură şi presiune, s-a stabilit că numărul de molecule care reacţionează este de $2 \cdot 10^{14}$ molecule/s·ml. Prin urmare, numai una din 10^{17} ciocniri este eficace ca să producă disociaţia moleculei.

Pentru a explica comportarea observată, *S. Arrhenius* (1889) a emis ipoteza că în orice sistem reactant există un echilibru între molecule obişnuite şi molecule „active" sau „activate":


molecule obişnuite ⇄ molecule active

şi că numai acestea din urmă iau parte la o reacţie chimică.

În concordanţă cu principiul echilibrului mobil, o creştere de temperatură va favoriza formarea de molecule active. Astfel, de exemplu, o creştere de temperatură de 10°C, deşi influenţează numai în mică mă-

sură numărul de ciocniri între molecule, poate dubla concentraţia de molecule active, aşa încît viteza reacţiei este mult mărită.

Moleculele active posedă un exces de energie faţă de energia medie a celorlalte molecule. Acest plus de energie, necesar unei reacţii, se numeşte *energie de activare*. Deci, *energia de activare este diferenţa între energia medie a moleculelor înainte de reacţie şi energia necesară reacţiei.*

În fig. 79 se reprezintă energiile necesare în cazul unei reacţii exoterme (a) şi în cazul unei reacţii endoterme (b), prin E_1 fiind notată energia înainte de reacţie şi prin E_2,

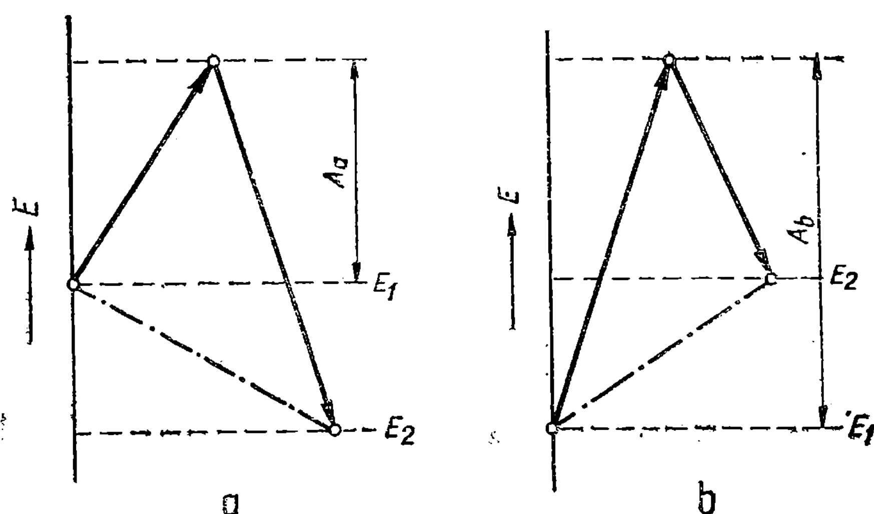


Fig. 79. Reprezentarea schematică a energiei de activare:
a — la o reacţie exotermă; b — la o reacţie endotermă

energia după reacţie. Nu se poate trece direct de la E_1 la E_2, ci în prealabil trebuie trecut "pragul de energie" (A_a şi A_b). Din reprezentare se recunoaşte că la o reacţie endotermă, energia de activare este mai mare decît la o reacţie exotermă.

Se consideră că moleculele dobîndesc energia adiţională necesară activării prin schimburile de energie la ciocniri. Numai acele molecule care posedă energie de activare sînt capabile să ia parte la o reacţie.

Mărimea energiei de activare depinde de natura procesului, aşa încît proporţia de molecule active variază de la o reacţie la alta. Cu cît energia de activare este mai mică, numărul de molecule active va fi mai mare şi deci şi viteza de reacţie va fi mai mare. Astfel, la reacţiile dintre ioni, care au energia de activare practic nulă, toţi ionii reacţionează la ciocniri, de unde rezultă viteza mare a unor asemenea reacţii.

La reacţiile între gaze, energia de activare este mare şi deci numai o mică parte din molecule posedă un exces de energie faţă de energia medie; de aici viteza mică a acestor reacţii.

Proporția de molecule care au energie în exces față de valoarea dată, se deduce din relația :

$$\frac{n_E}{E} = e^{-E/RT},$$

unde n_E este numărul de molecule care posedă excesul de energie E pe mol; n — numărul total de molecule; e — baza logaritmilor naturali (2,303); $R = 1,987$ — constanta gazelor, în cal/grd·mol. În cazul de față E reprezintă energia de activare.

Dependența de temperatură a vitezei de reacție este reflectată în viteza specifică (constanta de viteză) k, după relația :

$$k = A\, e^{-E/RT}$$ [1]

A reprezintă numărul total de ciocniri între două molecule reactante și se numește *factor de frecvență*. El reprezintă viteza specifică ce ar rezulta dacă toate ciocnirile între molecule ar fi eficace, adică energia de activare ar fi nulă.

O creștere de temperatură cauzează o mărire a factorului exponențial. Astfel, de exemplu, la o energie de activare constantă de 40 kcal/mol, creșterea de temperatură de 100°C (de la 300 la 400°K) produce o creștere a factorului exponențial de $2 \cdot 10^4$ ori.

O mărire a energiei de activare produce o micșorare a factorului $e^{-E/RT}$. Astfel, reacții care au, de exemplu, o energie de activare de 20 kcal/mol, la temperatura de 300°K, ca să-și mențină aceeași viteză de reacție, trebuie ca temperatura să fie de 450°K, dacă energia de activare crește la 30 kcal/mol.

Prin urmare, *ridicarea temperaturii sau micșorarea energiei de activare sînt posibilități de a mări viteza de reacție.*

Catalizatorii. Substanțele care modifică viteza unei reacții în timp ce ele, deși participă la reacție, rămîn la sfîrșitul reacției nemodificate, atît din punct de vedere chimic, cît și cantitativ, se numesc *catalizatori*, iar fenomenul se numește *cataliză*.

Mecanismul unei reacții catalitice constă în formarea, în prima etapă, între catalizator și unul din reactanți, a unui compus intermediar foarte activ; în a doua etapă are loc reacția între acest intermediar și al doilea reactant, cu punerea în libertate a catalizatorului. Dacă se notează cu

---

[1]) Ecuația este forma exponențială a ecuației lui Arrhenius :

$$\frac{d \ln k}{dt} = \frac{E}{RT^2}$$

care se mai poate scrie sub forma integrată :

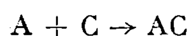
$$\ln k = \frac{E}{RT} + \text{const.}$$

A şi B reactanţii, cu AB produsul de reacţie şi cu C catalizatorul, mecanismul reacţiei :

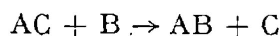


$$A + B = AB$$

este :



$$A + C \rightarrow AC$$



$$AC + B \rightarrow AB + C$$

Substanţa A se numeşte *substrat* pentru catalizatorul C, iar substanţa AC care acţionează drept intermediar se numeşte *complex substrat-catalizator* sau *compus intermediar*.

Deşi există multe tipuri de reacţii catalizate, ele au unele caracteristici comune. Astfel :

— *Catalizatorul nu este modificat din punct de vedere chimic la sfîrşitul reacţiei.* Deşi din punct de vedere cantitativ şi din punct de vedere chimic, catalizatorul este acelaşi la începutul şi sfîrşitul reacţiei, el suferă de multe ori o modificare a formei fizice. De exemplu, bioxidul de mangan folosit drept catalizator la descompunerea cloratului de potasiu, poate să se transforme din cristale în pulbere fină.

— *Cantităţi mici de catalizatori sînt de multe ori suficiente pentru a produce reacţia între cantităţi mari de reactanţi.* Deşi catalizatorul nu este uzat în cursul unei reacţii şi deci cantităţi mici de catalizator pot cataliza reacţia între cantităţi mari de reactanţi (de exemplu 1 atom-gram platină spongioasă poate cataliza descompunerea a 10^8 l apă oxigenată), viteza acţiunii catalitice este influenţată de cantitatea de catalizator (adică de concentraţia lui în cazul reacţiilor omogene, respectiv de suprafaţa lui în cazul reacţiilor eterogene).

— *Catalizatorul nu influenţează echilibrul într-o reacţie reversibilă.* Deoarece un catalizator rămîne nemodificat la sfîrşitul reacţiei, el nu contribuie cu energie la sistem. Acţiunea catalizatorului constă în micşorarea duratei de stabilire a echilibrului, fără să influenţeze poziţia acestuia. Într-un proces reversibil, catalizatorul influenţează în aceeaşi măsură viteza reacţiei directe cît şi viteza reacţiei inverse ; raportul celor două constante de viteză k_1/k_2 reprezintă constanta de echilibru K.

— *Catalizatorul nu iniţiază o reacţie* ; *el doar accelerează o reacţie care are loc, însă extrem de slab.* Acţiunea catalizatorului constă în micşorarea energiei de activare, prin formarea unui compus intermediar (care nu se formează în absenţa catalizatorului), care necesită o energie

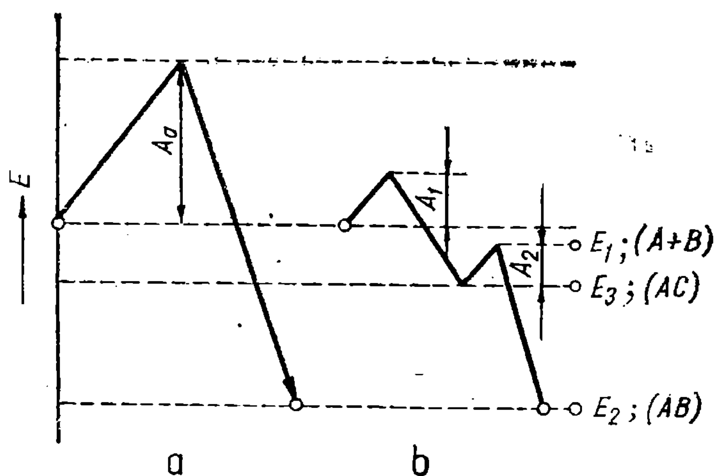


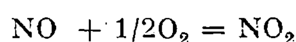
Fig. 80. Energia necesară formării unui produs : *a* — fără catalizator ; *b* — cu catalizator.

de activare mai mică decît formarea produsului de reacție direct, fără catalizator.

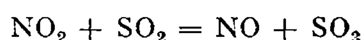
În fig. 80 se reprezintă în mod schematic energiile necesare formării unui produs ; se observă că prin formarea compusului intermediar AC, labil, este necesară o energie de activare mai mică decît reacția fără catalizator ($A_1 + A_2 < A_a$). De exemplu, energia de activare pentru descompunerea apei oxigenate în soluție apoasă este 18,1 kcal/mol, pe cînd în prezența platinei ea este 11,7 kcal/mol.

Cataliza poate fi omogenă sau eterogenă.

În *cataliza omogenă*, catalizatorul se găsește în aceeași fază, adică într-un amestec omogen gazos sau lichid, cu substanțele reactante. Ca exemplu se poate menționa acțiunea monoxidului de azot (folosit în procesul fabricării acidului sulfuric în camere de plumb) pentru a favoriza combinarea bioxidului de sulf cu oxigenul:

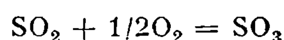


$$NO + 1/2O_2 = NO_2$$



$$NO_2 + SO_2 = NO + SO_3$$

Energiile de activare ale acestor reacții sînt mai mici decît aceea a reacției directe de formare a trioxidului de sulf:

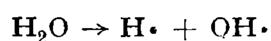


$$SO_2 + 1/2O_2 = SO_3$$

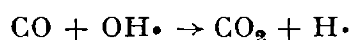
De aceea, prin formarea intermediară a bioxidului de azot se accelerează formarea trioxidului de sulf.

Pentru accelerarea desfășurării reacției este de deosebită importanță ca compusul intermediar format între catalizator și reactant să fie foarte nestabil, deoarece formarea unei combinații stabile oprește de regulă desfășurarea mai departe a reacției. În multe cazuri mărirea vitezei de reacție se datorește faptului că reacția catalizată, spre deosebire de reacția obișnuită, este o *reacție în lanț*. În modul acesta apar viteze de reacție mult mai mari decît la reacțiile moleculare simple. Și în acest caz, catalizatorul acționează în sensul că micșorează energia de activare a reacției de care este legată formarea lanțului de reacție.

Un exemplu în acest sens îl prezintă arderea oxidului de carbon cu oxigen, care are loc numai în prezența unei mici cantități de vapori de apă. Se pare că vaporii de apă dau naștere la o reacție în lanț:



$$H_2O \rightarrow H\cdot + OH\cdot$$



$$CO + OH\cdot \rightarrow CO_2 + H\cdot$$



$$H\cdot + CO + O_2 \rightarrow CO_2 + OH\cdot \text{ etc.}$$

(Prin H· și OH· s-au notat atomii de hidrogen și radicalii hidroxil liberi).

Des întîlnite sînt reacțiile catalitice omogene în fază lichidă (catalizatorul este dizolvat în reactanți, sau într-un dizolvant, împreună cu reactanții) și dintre acestea, în mod special, reacțiile catalizate de către săruri de metale grele, cum și cele catalizate de acizi și baze (v. „Teoria protolitică a acizilor și bazelor”).

Exemple de cataliză omogenă în faza lichidă se întîlnesc mai ales în reacțiile din chimia organică.

În *cataliza eterogenă*, catalizatorul nu formează un amestec omogen cu substanțele reactante (se găsește în altă fază decît reactanții). În cele mai multe cazuri, catalizatorul este solid, iar reactanții sînt lichizi sau gazoși. Spre deosebire de cataliza omogenă, la cataliza eterogenă reacția se produce la interfața a două faze diferite (catalizator și reactanți), de unde și numele de *cataliză prin contact.*

Un rol deosebit în cataliza eterogenă îl are suprafața catalizatorului. Chiar pereții unui vas pot avea de multe ori acest rol. De aceea, multe reacții care se produc în faza gazoasă nu sînt în realitate reacții omogene, ci catalize eterogene (catalize de perete).

Un exemplu de aplicare a catalizei eterogene este fabricarea acidului sulfuric „prin contact”, unde amestecul de bioxid de sulf și oxigen (din aer) este trecut peste un catalizator solid (de exemplu pentoxid de vanadiu) pentru obținerea trioxidului de sulf.

Se admite că, în principiu, cataliza eterogenă se produce în mai multe etape succesive:

— difuziunea moleculelor reactante către suprafața de contact;

— adsorbția substanțelor reactante (sub forma de strat monomolecular);

— reacția între moleculele adsorbite;

— desorbția de pe catalizator a produselor de reacție;

— difuzarea produselor de reacție de pe suprafață spre faza învecinată.

Vitezele cu care se produc aceste cinci etape sînt determinante pentru cataliză, deoarece cea mai lentă determină viteza întregului proces. Astfel, de exemplu, dacă desorbția produselor de reacție se desfășoară lent, înseamnă că între catalizator și moleculele respective există o mare afinitate, care, în anumite cazuri, poate duce la blocarea catalizatorului, chiar la întreruperea reacției.

Adsorbția pe catalizator se poate face fie prin forțe de natură fizică (forțe van der Waals), fie prin legături chimice între adsorbant și moleculele reactanților.

Primul tip de adsorbție are loc de obicei la temperatură joasă; la încălzire gazul se desoarbe. La creșterea temperaturii poate avea loc o creștere a adsorbției prin legături chimice; cum acest proces necesită energie de activare, el se numește *adsorbție activată* sau *chimiosorbție.*

Cum în cataliza eterogenă, care are la bază un fenomen de adsorbție, suprafața catalizatorului are rol important, se urmărește să se mărească cît mai mult suprafața catalizatorului dispersîndu-l în stare foarte fină.

În afară de suprafața mare a catalizatorului, importanță deosebită are natura acestei suprafețe. Nu toată suprafața catalizatorului posedă o activitate uniformă, ci există puncte în care este concentrată activitatea catalizatorului, numite *centre active.* Natura exactă a centrelor

active nu este cunoscută; se pare însă că ea poate fi asociată cu orientarea unor mici cristale care alcătuiesc suprafaţa catalizatorului.

Şi în cazul catalizei eterogene, cauza măririi vitezei de reacţie este scăderea energiei de activare sub acţiunea catalizatorului. Datorită forţelor care acţionează la suprafaţa catalizatorului, moleculele reactanţilor trec în forme mai reactive. In modul acesta se asigură formarea pe suprafaţa catalizatorului a produsuiui intermediar al reacţiei care trebuie să fie destul de reactiv ca să fie instabil.

Nu totdeauna amîndoi reactanţii trebuie să fie chimiosorbiţi, ci numai unul. De exemplu, în reacţiile de hidrogenare, numai hidrogenul este chimiosorbit pe suprafaţa catalizatorului, în formă activă, astfel încît poate intra cu uşurinţă în reacţiile de hidrogenare.

Promotori. De multe ori, un amestec de doi catalizatori este mai eficace decît un singur catalizator. Asemenea amestecuri se numesc *catalizatori micşti.* Acţiunea catalitică a unor catalizatori micşti nu este egală cu suma acţiunilor componentelor. Apar fenomene noi, mai ales la limitele fazelor; aceste interfeţe sînt locuri cu deosebită activitate. Catalizatorii micşti au găsit multiple aplicaţii în tehnică.

Uneori activitatea unui catalizator poate fi mărită şi prin adăugarea de urme de substanţe care singure nu au acţiune catalitică asupra substanţelor reactante sau sînt catalizatori slabi. De exemplu, cantităţi reduse de oxizi de potasiu şi de aluminiu, adăugate oxidului de fier, îi măresc acestuia activitatea catalitică la prepararea amoniacului de sinteză. Aceste adaosuri, care, deşi nu sînt catalizatori, măresc activitatea unui catalizator, adică sînt *promotori,* au de obicei rolul de a împiedica sinterizarea [1].

Activitatea unui catalizator poate scădea apreciabil, din cauza reducerii numărului centrelor active ca urmare a micşorării suprafeţei la sinterizare. Aceasta este împiedicată de adaosurile la catalizator. Aceeaşi acţiune o au şi substanţele suport, adică substanţele cu suprafaţa mare pe care se depune catalizatorul într-o formă cît mai fin divizată; de exemplu platina pe azbest, gel de silice, kiselgur.

Inhibitori. În mod obişnuit, catalizatorii măresc viteza de reacţie, adică produc o *cataliză pozitivă.* Însă, activitatea unui catalizator poate fi şi *negativă,* în sensul că el poate micşora sau chiar anula viteza unei reacţii. De exemplu, oxidarea unei soluţii de sulfit de sodiu, care este accelerată de urme de săruri de cupru, este încetinită sau chiar oprită de urme de clorură stanică. Catalizatorii care încetinesc viteza unei reacţii, adică produc o *cataliză negativă,* se numesc *inhibitori.*

Acţiunea inhibitorului se manifestă în sensul că intră în reacţie cu unul din compuşii intermediari care apar în cursul reacţiilor înlănţuite (*propagator de lanţ*); în modul acesta, lanţul de reacţie nu se mai poate dezvolta şi reacţia se opreşte.

---

[1]) Prin sinterizare se înţelege un proces în care un material sub formă de pulbere, după ce a fost comprimat într-o masă solidă de particule mici, este încălzit la o temperatură sub temperatura de topire a unora sau tuturor pulberilor din amestec.

Există și substanțe care, sub formă de impurități, micșorează sensibil activitatea catalizatorului. Practica arată că sulful, arsenul etc. „otrăvesc" catalizatorii de platină, de nichel sau de alte metale, folosiți, de exemplu, la fabricarea acidului sulfuric de contact sau în reacțiile de hidrogenare. Acțiunea de otrăvire a acestor substanțe constă în adsorbția mai rapidă a moleculelor lor pe centrele active decît moleculele reactanților și desorbția mult mai lentă (sau chiar de loc), adică blocarea centrelor active ale catalizatorului, astfel încît substanțele reactante sînt împiedicate de a mai fi adsorbite. În modul acesta, catalizatorul își pierde cu timpul activitatea; se spune că este *otrăvit*.

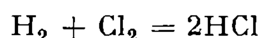
Importanța catalizatorilor. Numărul catalizatorilor este extrem de mare, iar acțiunea lor foarte variată. Folosind diferiți catalizatori, o reacție se poate desfășura diferit. Un exemplu de acțiune specifică (selectivă) a unor catalizatori îl prezintă reacția catalitică între oxidul de carbon și hidrogen: în prezența nichelului redus, la 250°C, rezultă metan; în prezența oxidului de zinc, la 300°C și 200 at, se produce alcool metilic, iar în prezența cobaltului se produce un amestec de diferite hidrocarburi, folosit drept carburant sintetic („sintol").

În industria chimică, anorganică și organică, catalizatorii au o largă și multilaterală utilizare. Numărul lor este foarte mare, iar comportarea lor destul de variată. Există catalizatori adecvați pentru unele reacții, care însă nu dau rezultate mulțumitoare cînd sînt folosiți pentru alte reacții. Din cauza diversității comportării lor, catalizatorii nu pot fi riguros clasificați, iar alegerea celui mai potrivit catalizator pentru o reacție este o problemă de mare importanță, ținînd seamă de aplicațiile din ce în ce mai numeroase ale catalizei în industria chimică.

Și în organismele vii există substanțe cu acțiune catalitică; acestea sînt enzimele (fermenții). Ele au un rol deosebit de important pentru funcțiile vitale.

Reacții înlănțuite. De multe ori, reacțiile chimice se desfășoară în mai multe etape consecutive, unul din produsele de reacție a unei reacții devenind reactant pentru reacția următoare. Etapa cea mai lentă este determinantă pentru viteza întregii reacții. Un număr mare de asemenea reacții consecutive formează o *reacție înlănțuită*.

Un exemplu de reacție înlănțuită îl reprezintă sinteza acidului clorhidric:

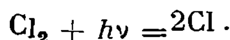


$$H_2 + Cl_2 = 2HCl$$

Un amestec echimolecular de hidrogen și de clor nu reacționează la întuneric și la temperatura obișnuită; însă, la lumină, reacția are loc, chiar cu explozie, dacă intensitatea luminii este mare.

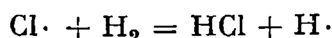
Prima reacție care se produce este în acest caz o reacție fotochimică. (Prin *reacții fotochimice* se înțeleg reacțiile chimice care se produc sub influența radiațiilor din regiunea vizibilă și regiunea ultravioletă a spectrului, adică cu lungimi de undă de 2000—8000 Å.)

Cînd o cuantă de lumină cade asupra amestecului de clor și hidrogen, ea produce ruperea legăturii covalente dintre cei doi atomi de clor din moleculă și rezultă doi atomi de clor liberi [1]:



$$Cl_2 + h\nu = 2Cl\cdot$$

Atomii liberi sînt extrem de reactivi (deoarece conțin un orbital ocupat numai de un singur electron). Ei tind să se stabilizeze extrăgînd un atom de hidrogen din molecula acestuia:



$$Cl\cdot + H_2 = HCl + H\cdot$$

Rezultă o moleculă de acid clorhidric și un atom de hidrogen liber, care, la rîndul lui, intră în reacție cu o altă moleculă de clor, căreia îi extrage un atom; rezultă o nouă moleculă de acid clorhidric și un alt atom de clor liber:



$$H\cdot + Cl_2 = HCl + Cl\cdot$$

Acest atom de clor liber continuă mai departe reacția și, în modul acesta, prin intermediul atomilor liberi de clor și de hidrogen, se succed un număr foarte mare de reacții, adică se produce o *reacție înlănțuită.*

Așadar, o singură cuantă de lumină absorbită inițiază propagarea unui număr foarte mare de reacții. (În condiții speciale, la sinteza acidului clorhidric pot avea loc cîteva milioane de reacții de propagare.)

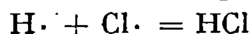
În principiu, lanțul de reacții ar trebui să fie neîntrerupt pînă la reacționarea tuturor moleculelor din amestec. În realitate, însă, aceste lanțuri sînt întrerupte din diferite cauze, cum ar fi prezența unor atomi ai altor substanțe ce pot reacționa cu atomii liberi formînd molecule stabile. De exemplu, în cazul amestecului de clor și hidrogen, dacă este prezent oxigenul, acesta se combină ușor cu atomii liberi de clor și de hidrogen și îi scoate astfel din reacție (are rol de inhibitor). Tot așa, lanțul de reacție poate fi întrerupt dacă cele două tipuri de atomi liberi se lovesc de un perete; ei sînt reținuți acolo un timp, astfel încît alți atomi liberi sosiți ulterior se lovesc de ei, se combină și formează din nou molecule stabile:



$$Cl\cdot + Cl\cdot = Cl_2$$



$$H\cdot + H\cdot = H_2$$

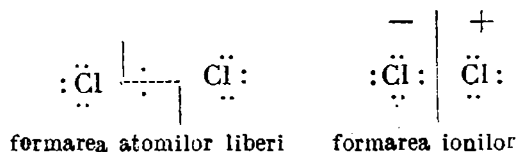


$$H\cdot + Cl\cdot = HCl$$

Din aceste cauze, lungimea lanțului de reacții este mai mică și pentru ca tot amestecul să poată reacționa, adică pentru a se amorsa și alte lanțuri de reacție, mai este necesară o altă cantitate de energie (alte cuante).

---

[1] Formarea atomilor liberi de clor prin ruperea legăturilor covalente din moleculă sub acțiunea luminii nu trebuie confundată cu formarea ionilor de clor:

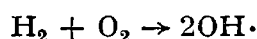


Prin urmare, la reacțiile înlănțuite se deosebesc: *reacția de inițiere* a lanțului, *reacțiile de propagare* și *reacțiile de întrerupere* a lanțului.

Reacțiile înlănțuite sînt foarte frecvente și au un rol important în multe procese chimice, îndeosebi în procesele de oxidare, respectiv în cazul aprinderilor și exploziilor.

Explozia este o reacție exotermă, extrem de rapidă, datorită unor *ramificări ale lanțului de reacție.* Un exemplu îl prezintă reacția dintre hidrogen și oxigen la încălzirea amestecului cu o scînteie electrică sau flacără.

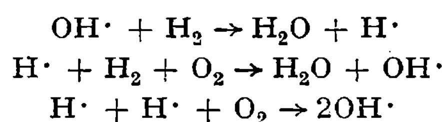
Se consideră că la început se combină hidrogenul cu oxigenul și formează radicali hidroxil liberi:



$$H_2 + O_2 \rightarrow 2OH\cdot$$

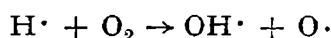
Radicalii liberi sînt molecule care la unul din atomi au un orbital ocupat numai de un singur electron. Ei au deci caracter de atomi liberi (desprinși din molecule) și, ca și aceștia, sînt neutri din punct de vedere electric (deosebindu-se de ioni, care au sarcină electrică). Radicalii liberi sînt foarte reactivi. Stabilizarea lor se face de obicei prin extragerea unui atom dintr-o moleculă.

Radicalii liberi OH· generați inițiază apoi lanțul de reacții:



$$OH\cdot + H_2 \rightarrow H_2O + H\cdot$$
$$H\cdot + H_2 + O_2 \rightarrow H_2O + OH\cdot$$
$$H\cdot + H\cdot + O_2 \rightarrow 2OH\cdot$$

în care radicalul hidroxil este succesiv distrus și regenerat. Pînă la circa 450°C se formează numai ca atomi liberi, atomi de hidrogen. La temperaturi mai înalte se formează și atomi de oxigen liberi:



$$H\cdot + O_2 \rightarrow OH\cdot + O\cdot$$

care și ei pot continua lanțul. Această ramificare a lanțului de reacție duce la o explozie. La explozie, reacția se propagă cu o viteză de mai mulți metri pe secundă. (În realitate, combinarea hidrogenului cu oxigenul este o reacție mult mai complexă; se pare că au loc mult mai multe reacții simultane și consecutive.)

Din cele arătate se pot deduce următoarele:

— *Reacția de inițiere*, care generează atomi liberi sau radicali liberi, este o reacție endotermă (ea necesită energie din afară, de exemplu termică sau fotochimică). De multe ori, pentru a iniția o reacție înlănțuită, se mai adaugă în amestecul reactant o substanță care se descompune în radicali liberi la o temperatură mai joasă decît reactanții. Asemenea substanțe (*promotori de reacție înlănțuită*) se folosesc mult în practică, mai ales în chimia organică.

— *Reacțiile de propagare* sînt reacții exoterme; numărul lor, adică lungimea lanțului de reacție, depinde de raportul dintre viteza reacției de ințiere și viteza reacției de întrerupere.

— *Reacțiile de întrerupere a lanțului* sînt reacții în care dispar atomii sau radicalii liberi. Aceasta se poate realiza prin combinarea între ei a doi atomi (sau radicali) liberi, fie în fază gazoasă, fie pe un perete.

Uneori se adaugă substanţe care se pot combina cu atomii sau cu radicalii liberi, dînd molecule stabile, care nu mai propagă un lanţ de reacţie. (Asemenea substanţe sînt *inhibitori de reacţii înlănţuite.*)

Cînd numărul reacţiilor de iniţiere, în unitatea de timp, este egal cu numărul reacţiilor de întrerupere, reacţia se desfăşoară liniştit; viteza de reacţie este finită şi dependentă de lungimea lanţului. (Asemenea lanţuri de reacţii se numesc *staţionare.*)

Cînd numărul reacţiilor de iniţiere, în unitatea de timp, este mai mare decît numărul reacţiilor de întrerupere, viteza creşte foarte repede pînă se produce explozia. (În acest caz *lanţurile de reacţie* sînt *nestaţionare.*)

Unul dintre rezultatele lanţurilor nestaţionare este fenomenul de *limite de explozie*, descoperit, în mod independent, de *N. Semenov* (1927) şi *C.N. Hinshelwood* (1928). În unele procese, cum este combinarea hidrogenului cu oxigenul, viteza de reacţie creşte continuu cu creşterea presiunii, datorită creşterii concomitente a concentraţiei pînă cînd la un moment dat (*limita inferioară de explozie*), viteza de reacţie este aşa de mare încît reacţia devine explozivă. Acest fenomen persistă într-un domeniu de presiune. La o altă presiune însă (*limita superioară de explozie*), viteza descreşte brusc şi reacţia se desfăşoară în mod obişnuit. Explicaţia constă în faptul că, în anumite limite de presiune, mecanismul reacţiei este cel al unor lanţuri nestaţionare. La presiuni mai joase de aceste limite, lanţurile sînt întrerupte datorită unor reacţii de perete, iar la presiuni mai înalte, lanţurile de reacţii sînt întrerupte prin ciocniri între ele în interiorul gazului. De exemplu, pentru amestecul de hidrogen şi oxigen, la temperatura de 500°C, limitele de explozie sînt 3—4 mm Hg (limita inferioară) şi 25 mm Hg (limita superioară).

14

OXIDAREA ȘI REDUCEREA

Număr de oxidare. Noțiunea de transfer de electroni, caracteristică combinațiilor ionice, poate fi lărgită încît să devină valabilă și în cazul altor substanțe; pentru aceasta trebuie să se introducă noțiunea de număr de oxidare.

Inițial, prin *număr de oxidare* s-a înțeles numărul de electroni ce trebuie dați unui cation ca să neutralizeze sarcina acestuia. Noțiunea a fost extinsă apoi la anioni prin atribuirea unor numere de oxidare negative. Ulterior ea a fost extinsă și mai mult, întîi la toți atomii și radicalii uniți prin legături electrovalente și apoi la compușii covalenți în care perechea de electroni este distribuită în mod egal.

De multe ori, pentru aceeași noțiune se mai folosește și termenul de *stare de oxidare.*

Numărul de oxidare este o noțiune arbitrară, care folosește însă la stabilirea, în mod simplu, a valențelor elementelor dintr-o combinație, mai ales în cazul combinațiilor cu legături covalente.

Pentru a atribui atomilor unei substanțe un număr de oxidare se ține seamă de următoarele reguli generale:

1. Numărul de oxidare al atomilor din substanțe simple este zero. Astfel, hidrogenul sau oxigenul are numărul de oxidare zero: $\overset{0}{H}_2$; $\overset{0}{O}_2$.

2. Numărul de oxidare al unui ion monoatomic dintr-un compus ionic este egal cu sarcina sa electrică. Astfel, în clorura de sodiu, sodiul are numărul de oxidare +1, iar clorul are numărul de oxidare —1: $\overset{+1}{Na}\overset{-1}{Cl}$; tot așa, în clorura de magneziu, magneziul are numărul de oxidare +2: $\overset{+2}{Mg}(\overset{-1}{Cl})_2$

3. Numărul de oxidare al fiecărui atom dintr-un compus covalent este egal cu sarcina care ar rămîne la atom cînd perechea de electroni comuni între doi atomi ar aparține complet atomului mai electronegativ.

În combinaţiile cu nemetale, hidrogenul are numărul de oxidare +1, adică perechea de electroni comuni este considerată deplasată la atomul de care este legat hidrogenul; de exemplu, în acidul clorhidric, $\overset{+1}{H}\overset{-1}{Cl}$, sau în amoniac, $\overset{-3}{N}(\overset{+1}{H})_3$. În combinaţiile cu metale, hidrogenul are numărul de oxidare —1; de exemplu în hidrura de litiu, $\overset{+1}{Li}\overset{-1}{H}$.

Oxigenul are numărul de oxidare —2 (fiind cel mai electronegativ element după fluor, care are numărul de oxidare —1), adică perechea de electroni comuni între atomul de oxigen şi atomul de alt element, de care este legat covalent, este considerată deplasată la atomul de oxigen; de exemplu, în trioxidul de sulf, $\overset{+6}{S}(\overset{-2}{O})_3$ sau în oxidul de aluminiu $(\overset{+3}{Al})_2(\overset{-2}{O})_3$.

La celelalte elemente, sensul de deplasare a electronilor se consideră de la elementul cu numărul atomic mai mic către elementul cu numărul atomic mai mare (în perioadele şi grupele principale ale sistemului periodic); de exemplu, la clorura de sulf perechea de electroni comuni este mai mult atrasă de atomul de clor, care urmează sulfului în perioadă, $\overset{+2}{S}(\overset{-1}{Cl})_2$, pe cînd în pentasulfură de fosfor, electronii sînt deplasaţi la sulf, acesta avînd numărul de ordine mai mare decît fosforul, $(\overset{+5}{P})_2(\overset{-2}{S})_5$.

4. Numărul de oxidare al unui element (sau al unui radical) dintr-o combinaţie poate fi calculat din numerele de oxidare atribuite celorlalte elemente din combinaţie. De exemplu, pentru stabilirea numărului de oxidare al ionului permanganat, $[MnO_4]$, se ţine seamă că manganul are numărul de oxidare +7, iar oxigenul are numărul de oxidare —2. Din suma algebrică a numerelor de oxidare ale atomilor componenţi $(+7) +4(-2) = -1$, rezultă că numărul de oxidare al ionului permanganat este $[(\overset{+7}{Mn}(\overset{-2}{O})_4]^-$.

Se observă că noţiunea de număr de oxidare se suprapune cu valenţa — , la legături electrovalente, fiind egal cu numărul electronilor cedaţi sau acceptaţi, iar la legături covalente polare, cu numărul electronilor participanţi — , sau cel puţin cu valenţa formală din diferite combinaţii. Ea ajută la explicarea reacţiilor de oxido-reducere şi la stabilirea coeficienţilor ecuaţiilor respective.

Oxidarea. În sensul mai vechi, prin oxidare se înţelege fenomenul de combinare a unei substanţe cu oxigenul. Astfel, cînd staniul, fosforul, fierul, hidrogenul etc. ard, adică se combină cu oxigenul, se spune că are loc *oxidarea* lor. Tot aşa, fenomenul invers, adică îndepărtarea atomilor de oxigen (sau micşorarea numărului lor) din molecula unei substanţe compuse, sau chiar adiţia hidrogenului la o substanţă, se numeşte *reducere*.

Noţiunile de oxidare şi reducere, drept acceptare şi cedare de oxigen, s-au lărgit cu timpul. Astfel, s-a numit oxidare nu numai procesul de combinare directă a unei substanţe cu oxigenul, ci şi procesul de scoatere a hidrogenului dintr-o combinaţie (ţinînd seamă că aceasta se produce de cele mai multe ori sub acţiunea oxigenului). Tot aşa s-a numit reducere

nu numai procesul scoaterii oxigenului dintr-o combinație, ci și procesul de combinare directă a unei substanțe cu hidrogenul. În acest sens reacția fundamentală :

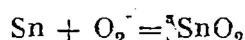


$$2H_2 + O_2 = 2H_2O$$

poate fi considerată atît ca o oxidare a hidrogenului, cît și ca o reducere a oxigenului.

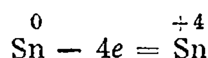
Mai tîrziu, noțiunile de oxidare și reducere s-au lărgit și mai mult, extinzîndu-se și asupra proceselor la care nu participă hidrogenul sau oxigenul, dar care din punct de vedere electronic se aseamănă cu acestea.

Cercetînd reacția de combinare a staniului cu oxigenul :



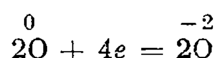
$$Sn + O_2 = SnO_2$$

din punct de vedere electronic, se observă că în partea stîngă a ecuației, staniul se găsește sub formă de atom, adică neutru din punct de vedere electric, pe cînd în partea dreaptă a ecuației, el are numărul de oxidare +4. Aceasta înseamnă că se poate considera că în cursul reacției de oxidare atomul de staniu a cedat pentru electroni :



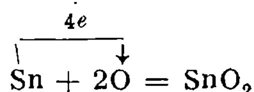
$$\overset{0}{Sn} - 4e = \overset{+4}{Sn}$$

Oxigenul, în partea stîngă a ecuației, se găsește de asemenea sub formă neutră, pe cînd în partea stîngă a ecuației, el are numărul de oxidare —2. Prin urmare, se poate considera că, în cursul reacției, cei doi atomi de oxigen au acceptat patru electroni (cedați de atomul de staniu) :



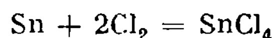
$$2\overset{0}{O} + 4e = 2\overset{-2}{O}$$

De aci rezultă că oxidarea staniului constă în trecerea a patru electroni de la atomul de staniu la cei doi atomi de oxigen, ceea ce se poate reprezenta schematic :



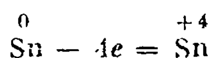
$$Sn + 2O = SnO_2 \quad (4e \text{ de la } Sn \text{ la } O)$$

Acești electroni pot fi acceptați însă și de alte elemente decît oxigenul. Astfel, staniul, fosforul, fierul, hidrogenul, ard nu numai în oxigen, ci și în clor. Studiind aceste reacții, se constată că la baza lor există același proces ca la procesele de ardere a elementelor în oxigen. De exemplu, cercetînd reacția de combinare a staniului cu clorul :



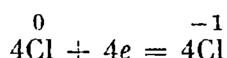
$$Sn + 2Cl_2 = SnCl_4$$

se observă că în cursul reacției staniul a trecut de la numărul de oxidare 0 la numărul de oxidare + 4 :



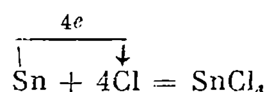
$$\overset{0}{Sn} - 4e = \overset{+4}{Sn}$$

iar clorul a trecut de la numărul de oxidare 0 la numărul de oxidare —1. adică a acceptat electroni (cedaţi de atomul de staniu):



$$\overset{0}{4Cl} + 4e = \overset{-1}{4Cl}$$

De aici rezultă că reacţia dintre staniu şi clor constă în trecerea a patru electroni de la atomul de staniu la cei patru atomi de clor, ceea ce se poate reprezenta schematic:



$$\overset{4e}{\overline{Sn + 4Cl}} = SnCl_4$$

Deci, cînd staniul se combină cu oxigenul şi formează bioxidul de staniu, sau cînd se combină cu clorul şi formează tetraclorură de staniu, la baza acestor reacţii există acelaşi proces electronic: o cedare de electroni.

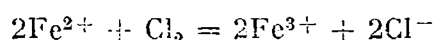
Aşadar, *din punct de vedere electronic, oxidarea este definită drept un proces prin care un atom cedează electroni unui alt atom.*

În lumina acestei concepţii, noţiunea de oxidare se extinde asupra tuturor reacţiilor la care prin cedare de electroni creşte gradul de oxidare al atomului unui element. De exemplu, la trecerea clorurii feroase în clorură ferică:



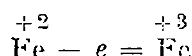
$$2FeCl_2 + Cl_2 = 2FeCl_3$$

fierul se oxidează deoarece ionul feros, Fe^{2+}, cedează un electron pentru a trece în ionul feric, Fe^{3+}, adică îşi măreşte numărul de oxidare de la +2 la +3:



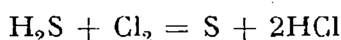
$$2Fe^{2+} + Cl_2 = 2Fe^{3+} + 2Cl^-$$

respectiv:



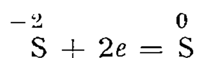
$$\overset{+2}{Fe} - e = \overset{+3}{Fe}$$

Tot aşa, la reacţia dintre hidrogenul sulfurat şi clor:



$$H_2S + Cl_2 = S + 2HCl$$

sulful se oxidează, deoarece sulful din hidrogenul sulfurat, prin cedarea a doi electroni, trece în sulf liber, adică schimbă numărul de oxidare de la —2 la 0:



$$\overset{-2}{S} + 2e = \overset{0}{S}$$

Reducerea. Reducerea este procesul invers oxidării şi are loc cînd o substanţă cedează oxigen. De exemplu, cînd prin acţiunea hidrogenului, la cald, asupra oxidului de cupru se obţine cupru şi apă:

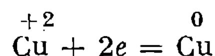


$$CuO + H_2 = Cu + H_2O$$

înseamnă că oxidul de cupru a fost redus la cupru metalic.

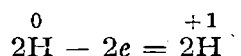
Cercetînd această reacţie din punct de vedere electronic, se constată că în partea stîngă a ecuaţiei cuprul are numărul de oxidare +2.

iar în partea dreaptă, se găsește sub formă de atom (are numărul de oxidare 0); deci, în cursul reacției el a acceptat doi electroni:



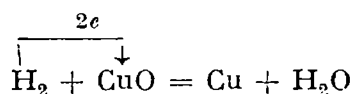
$$\overset{+2}{Cu} + 2e = \overset{0}{Cu}$$

Hidrogenul, în partea stîngă a ecuației este neutru din punct de vedere electronic (are numărul de oxidare 0), iar în partea dreaptă are numărul de oxidare +1:



$$\overset{0}{2H} - 2e = \overset{+1}{2H}$$

ceea ce înseamnă că, în cursul reacției, cedează electroni cuprului:



$$H_2 + CuO = Cu + H_2O$$

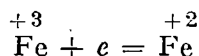
De aici rezultă că reducerea cuprului din oxidul de cupru înseamnă acceptarea de electroni de către cupru.

Noțiunea de reducere în sens electronic poate fi extinsă asupra tuturor reacțiilor în care un atom sau un ion acceptă electroni. Astfel, există reacții în care nu are loc o cedare de oxigen, dar care sînt analoge acestor reacții. De exemplu, în reacția de reducere a clorurii ferice cu fier:



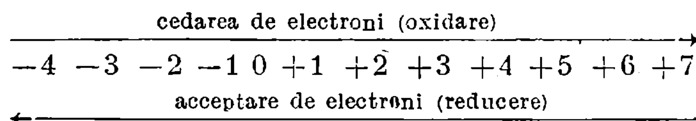
$$2FeCl_3 + Fe = 3FeCl_2$$

clorura ferică trecînd în clorură feroasă, valența fierului s-a schimbat de la +3 la +2 prin acceptarea unui electron:

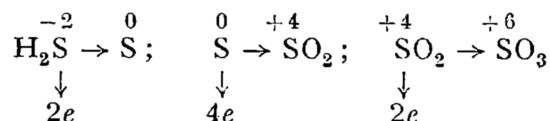


$$\overset{+3}{Fe} + e = \overset{+2}{Fe}$$

Din punct de vedere electronic reiese clar că reducerea este procesul invers oxidării:

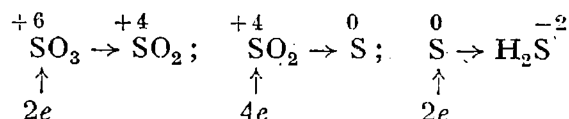


Ca exemplu se arată schimbarea gradului de oxidare al sulfului
a) oxidarea sulfului:



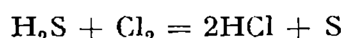
$$\overset{-2}{H_2S} \rightarrow \overset{0}{S}\ (2e); \quad \overset{0}{S} \rightarrow \overset{+4}{SO_2}\ (4e); \quad \overset{+4}{SO_2} \rightarrow \overset{+6}{SO_3}\ (2e)$$

b) reducerea sulfului:



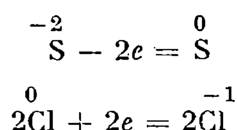
$$\overset{+6}{SO_3} \rightarrow \overset{+4}{SO_2}\ (2e); \quad \overset{+4}{SO_2} \rightarrow \overset{0}{S}\ (4e); \quad \overset{0}{S} \rightarrow \overset{-2}{H_2S}\ (2e)$$

Relaţia dintre oxidare şi reducere. Totdeauna, cînd într-un proces chimic un atom acceptă electroni trebuie să existe un alt atom care să-i cedeze aceşti electroni, şi invers, un atom poate ceda electroni numai atunci cînd există alt atom care să-i accepte. De aceea, orice proces de oxidare este legat de un proces de reducere, şi invers. De exemplu, în reacţia dintre hidrogenul sulfurat şi clor:



$$H_2S + Cl_2 = 2HCl + S$$

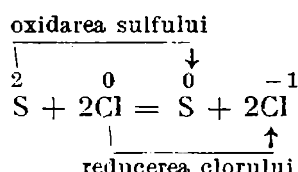
în partea stîngă a egalităţii sulful are numărul de oxidare —2, iar în cea dreaptă, numărul de oxidare 0; în cursul reacţiei, ionul de sulf a cedat doi electroni. Clorul, în partea stîngă a egalităţii, are numărul de oxidare 0, iar în partea dreaptă are numărul de oxidare —1; în cursul reacţiei cei doi atomi de clor au acceptat cei doi electroni cedaţi de sulf:



$$\overset{-2}{S} - 2e = \overset{0}{S}$$

$$2\overset{0}{Cl} + 2e = 2\overset{-1}{Cl}$$

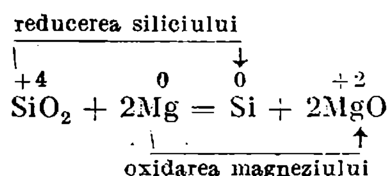
Prin urmare, sulful se oxidează, iar clorul se reduce:



Deci nu se poate vorbi numai de o reacţie de oxidare sau numai de o reacţie de reducere, ci de o *reacţie de oxido-reducere* (*reacţie redox*). Fenomenul comun oxidării şi reducerii este un singur proces electronic, *un transfer de electroni.* Cînd se urmăreşte obţinerea unui produs principal prin oxidare, iar reducerea are loc ca reacţie secundară, procesul se obişnuieşte a se numi oxidare; la fel cînd produsul principal se obţine prin reducere, iar oxidarea are rol de reacţie secundară, fenomenul se numeşte reducere.

Substanţa (molecula, atomul sau ionul) care în procesul reacţiei accéptă oxigen sau cedează electroni se numeşte *agent de reducere, substanţă reducătoare* sau *reducător*, iar substanţa care cedează oxigen sau acceptă electroni se numeşte *agent de oxidare, substanţă oxidantă* sau *oxidant.*

De exemplu în reacţia:



SiO_2 este oxidantul, iar Mg reducătorul.

Oxidanţi importanţi, în afară de oxigen, mai sînt: apa oxigenată, H_2O_2, peroxizii, clorul, bromul, hipocloritul de sodiu, NaClO, sau de po-

tasiu, KClO, clorura de var, $Ca(ClO)_2$, anhidrida cromică, CrO_3, bicromatul de potasiu $K_2Cr_2O_7$, permanganatul de potasiu, $KMnO_4$, acidul azotic concentrat, HNO_3, cum și diferiți azotați și clorați. Reducători importanți sînt: carbonul (sub formă de cocs sau cărbune), oxidul de carbon, hidrogenul, unele metale ca: sodiu, potasiu, magneziu, aluminiu, fier etc.

Uneori, dintr-un compus care conține un element cu un grad de oxidare se formează două combinații, dintre care una conține elementul respectiv la un grad de oxidare mai mare, iar cealaltă îl conține la un grad de oxidare mai mic. De exemplu, cloratul de potasiu, $KClO_3$, prin încălzire se transformă într-un amestec de perclorat de potasiu, $KClO_4$, și clorură de potasiu, KCl:



$$4K\overset{+5}{Cl}O_3 = 3K\overset{+7}{Cl}O_4 + K\overset{-1}{Cl}$$

Un asemenea proces, în care un atom trece de la o stare de oxidare în stări de oxidare diferite, este o oxido-reducere, deoarece poate fi considerat drept oxidare a unei părți [1]) dintr-un element de către cealaltă parte a aceluiași element, care în acest timp este redus (în cazul de față, clorul).

Ecuații de oxido-reducere. O ecuație de oxido-reducere reprezintă un caz special al ecuațiilor chimice generale. Pentru a stabili coeficienții unei asemenea ecuații trebuie cunoscuți atît reactanții cît și produsele de reacție rezultate, cu numerele lor de oxidare, cum și variația corectă a numărului de oxidare în cursul reacției.

Exemplul 1. Stabilirea ecuației de oxido-reducere la oxidarea hidrogenului sulfurat de către permanganatul de potasiu, în soluție clorhidrică.

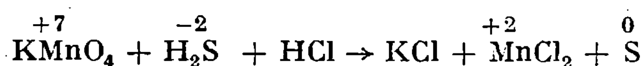
Stabilirea ecuației se face după cum urmează:

1. Se stabilește scheletul ecuației: se scriu la stînga reactanții, iar la dreapta, produsele de reacție:



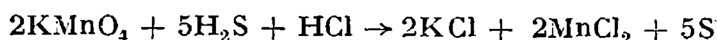
$$KMnO_4 + H_2S + HCl \rightarrow KCl + MnCl_2 + S$$

2. Se indică elementele ale căror atomi își schimbă numărul de oxidare în timpul reacției, respectiv oxidantul și reducătorul, și se notează numărul de oxidare deasupra elementului respectiv, adică în exemplul considerat, manganul, care își schimbă numărul de oxidare de la +7 la +2, prin acceptare de electroni (reducere), și sulful, care își schimbă numărul de oxidare de la −2 la 0, prin cedare de electroni (oxidare):



$$K\overset{+7}{Mn}O_4 + H_2\overset{-2}{S} + HCl \rightarrow KCl + \overset{+2}{Mn}Cl_2 + \overset{0}{S}$$

3. Deoarece toți electronii cedați de reducător sînt acceptați de oxidant, se determină cel mai mic multiplu comun între numărul de electroni cedați de reducător și numărul de electroni acceptați de oxidant; din valorile obținute se pot afla coeficienții formulelor care conțin elementele ale căror atomi își schimbă numărul de oxidare. În cazul reacției de mai sus, un atom de sulf cedează doi electroni, iar un atom de mangan necesită cinci electroni. Deci sînt necesari cinci atomi de sulf care să cedeze electronii pentru doi atomi de mangan:



$$2KMnO_4 + 5H_2S + HCl \rightarrow 2KCl + 2MnCl_2 + 5S$$

---

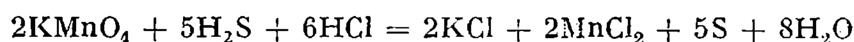
[1]) O reacție ionică de autooxidare în care o singură specie ionică trece, prin acceptare și cedare de electroni, în alte două (sau mai multe) specii se numește *disproporționare*.

4. Se determină numărul de molecule de acid clorhidric necesare pentru a reacționa cu cei doi atomi de potasiu și cei doi atomi de mangan : 2 + (2·2) = 6. Această cifră, 6, este coeficientul pentru acidul clorhidric :



$$2KMnO_4 + 5H_2S + 6HCl \rightarrow 2KCl + 2MnCl_2 + 5S$$

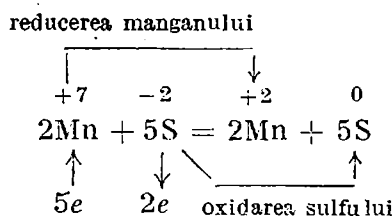
5. Se verifică dacă numărul atomilor fiecărui element este egal în ambii membri ai ecuației. Se constată că în această reacție, în partea stîngă a ecuației există un exces de 16 atomi de hidrogen și opt atomi de oxigen din care s-au format opt molecule de apă, ceea ce notează în dreapta semnului egalității :



$$2KMnO_4 + 5H_2S + 6HCl = 2KCl + 2MnCl_2 + 5S + 8H_2O$$

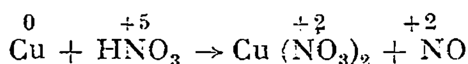
Observație. În mod obișnuit nu se scriu însă toate fazele arătate desfășurat, ci se scrie ecuația calculată direct sau cel mult cu ajutorul formulelor etapei a treia.

Electronic, reacția de oxido-reducere se scrie :



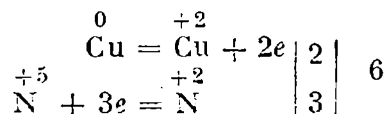
Exemplul 2. Stabilirea ecuației de oxido-reducere la oxidarea cuprului de către acidul azotic.

Pentru scrierea ecuației se procedează astfel : după stabilirea scheletului reacției se notează numărul de oxidare al oxidantului (azotul din acidul azotic) și al reducătorului (cuprul) :



$$\overset{0}{Cu} + H\overset{+5}{N}O_3 \rightarrow \overset{+2}{Cu}(NO_3)_2 + \overset{+2}{N}O$$

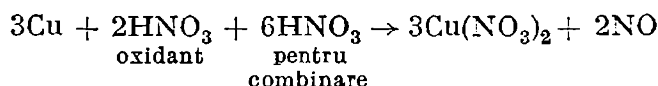
Atomul de cupru trecînd în ionul Cu^{2+} cedează doi electroni, iar o parte din azotul acidului azotic trecînd în monoxid de azot își micșorează numărul de oxidare de la + 5 la +2, adică acceptă trei electroni. Se determină cel mai mic multiplu comun între numărul de electroni cedați de cupru și numărul de electroni acceptați de azot (care este 6) :



$$\overset{0}{Cu} = \overset{+2}{Cu} + 2e \quad \Big| \, 2 \,\Big|$$
$$\overset{+5}{N} + 3e = \overset{+2}{N} \quad \Big| \, 3 \,\Big| \quad 6$$

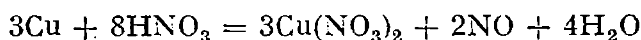
Deci, trei atomi de cupru pot ceda cei șase electroni necesari pentru a reduce două molecule de acid azotic.

Pentru a se combina cu cuprul, mai sînt necesare cîte două molecule de acid azotic pentru fiecare ion de cupru, adică în plus încă șase molecule de acid azotic (care nu acționează ca oxidant) :



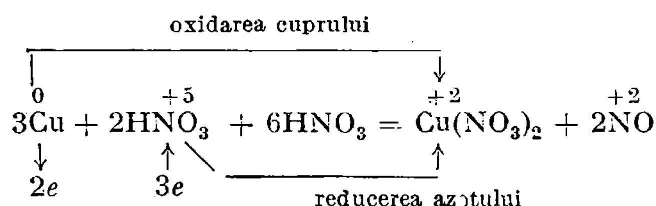
$$3Cu + \underset{\text{oxidant}}{2HNO_3} + \underset{\text{pentru combinare}}{6HNO_3} \rightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO$$

Ținînd seamă că cei opt atomi de hidrogen și patru atomi de oxigen din substanțele existente în partea stîngă a ecuației formează patru molecule de apă, forma definitivă a ecuației este :

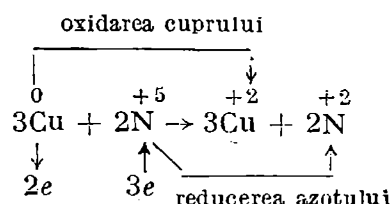


$$3Cu + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

Electronic, reacția de oxido-reducere se scrie:



sau, mai simplu:



Echivalent de oxidare, echivalent de reducere. Capacitatea oxidantă a unui oxidant, respectiv capacitatea reducătoare a unui reducător, este determinată de numărul de electroni care intervin la reducere sau oxidare. *Cantitatea de substanță care poate accepta sau elibera un electron* (un mol de electroni [1]) *reprezintă echivalentul de oxidare, respectiv echivalentul de reducere al substanței.* Exprimat în grame, el reprezintă *echivalentul-gram* al substanței respective. Astfel, un echivalent-gram al permanganatului de potasiu, cînd este agent de oxidare în soluție acidă, este, conform reacției de oxido-reducere respective: 158,03 : 5 = 31,6 g.

---

[1] Un mol de electroni înseamnă, în lumina concepțiilor moderne, numărul lui Avogadro.

15

REGULA FAZELOR

Regula fazelor. După cum s-a arătat, condițiile de echilibru chimic sînt redate de legea acțiunii maselor și de constanta de echilibru. În cazul echilibrelor fizice, condițiile de echilibru într-un sistem de faze sînt redate în forma unei generalizări cunoscute sub denumirea de *regula* (*legea*) *fazelor*. Această regulă, dedusă teoretic de *J.W. Gibbs* (1876), stabilește o relație între numărul fazelor, numărul componentelor și numărul gradelor de libertate dintr-un sistem de echilibru.

Prin fază se înțelege orice parte omogenă și distinctă din punct de vedere fizic a unui sistem, care este separată de alte părți ale sistemului prin suprafețe de separație definite. Gheața, apa și vaporii de apă, care fiecare în parte sînt omogene și distincte din punct de vedere fizic, reprezintă trei faze; între ele există suprafețe de separație definite, la care proprietățile fizice ale substanței se schimbă brusc. În general, orice solid constituie o fază separată, indiferent dacă este alcătuit din o substanță sau dintr-o soluție solidă. Tot așa, un strat lichid, indiferent dacă este un lichid pur sau un amestec de lichide miscibile între ele, constituie o fază. Două straturi lichide, fiind separate între ele printr-o suprafață, alcătuiesc două faze. Un gaz sau un amestec de gaze, reprezentînd un sistem omogen, fără suprafețe de separație, formează o fază.

Prin numărul de componente se înțelege cel mai mic număr de constituenți chimici independenți cu ajutorul cărora se poate exprima compoziția oricărei faze posibile. De exemplu, la sistemul apă, există un singur component, prin care se poate exprima compoziția fiecărei faze, și anume H_2O. Orice sistem alcătuit dintr-o singură specie chimică formează un sistem *mono-component.* Soluția unei săruri în apă formează un sistem de două componente (*bicomponent*). Astfel, la soluția de clorură de sodiu în apă, componentele sînt $NaCl$ și H_2O.

Numărul gradelor de libertate ale unui sistem reprezintă numărul factorilor variabili (*parametrilor*), *— temperatura, presiunea, concentrația, —*

care se pot modifica fără a schimba echilibrul sistemului (adică numărul și natura fazelor din sistem).

După numărul gradelor de libertate, sistemele sînt: *monovariante, bivariante* etc.

Regula fazelor arată că numărul fazelor prezente la echilibrul (F) este legat de numărul componentelor (C) și de numărul gradelor de libertate (L), prin relația:

$$F = C - L + 2$$ [1],

respectiv:

$$F + L = C + 2,$$

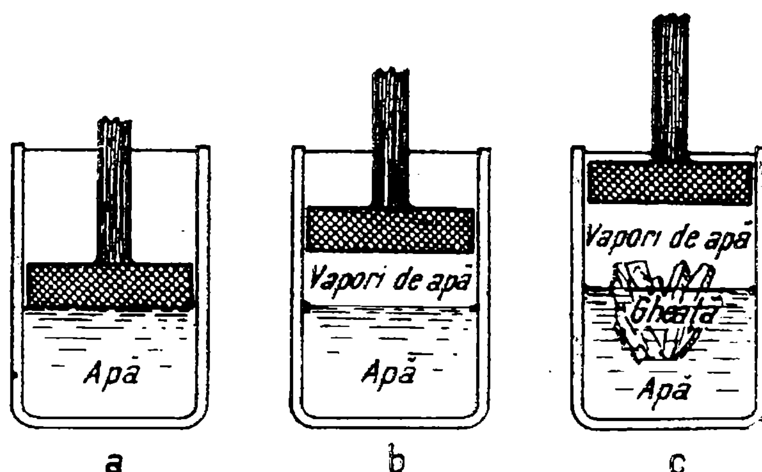


Fig. 81. Ilustrarea legii fazelor:
a — un component, o fază, două grade de libertate; *b* — un component, două faze, un grad de libertate; *c* — un component, trei faze, zero grade de libertate.

adică la echilibru, suma fazelor și a gradelor de libertate este egală cu numărul componentelor plus doi.

Natura legii fazelor poate fi dedusă din exemple simple.

Un dispozitiv format dintr-un cilindru în care se poate deplasa un piston, în vederea modificării presiunii (fig. 81) este introdus într-un termostat pentru a se putea varia temperatura. În cilindru există apă.

Cînd apa este lichidă (fig. 81, *a*) se pot modifica concomitent atît presiunea cît și temperatura (există două grade de libertate, adică sistemul este bivariant). Astfel, apa poate fi menținută în stare lichidă la orice presiune, la temperaturi cuprinse între punctul ei de solidificare și punctul ei de fierbere.

Dacă coexistă două faze, — apă și vapori (fig. 81, *b*), — presiunea este determinată numai de temperatură (există un singur grad de libertate, adică sistemul este monovariant). Astfel, apa este în echilibru cu vaporii de apă la o anumită temperatură, la o presiune definită (presiune de vapori).

Cînd toate cele trei faze ale apei, — apa, gheața și vaporii, — sînt în echilibru (fig. 81, *c*), temperatura și presiunea sînt riguros fixe (nu mai există grade de libertate, adică sistemul este invariant). Această condiție este realizată la așa-numitul *punct triplu*, căruia îi corespunde temperatura de 0,0075°C și presiunea de 4,58 mm Hg.

Diagrame de echilibru. Condițiile de echilibru dintre diferite faze pot fi reprezentate grafic. Diagramele care ilustrează condițiile de echilibru între diferite forme sau faze ale unei substanțe se numesc *diagrame de faze sau diagrame de echilibru.* În fig. 82 se arată diagrama de faze în cazul apei (diagrama de stare a apei).

În diagrama cu coordonate temperatură-presiune, curba OA reprezintă variația presiunii de vapori a apei lichide cu temperatura[2]; curba OB reprezintă variația presiunii de vapori a apei solide (gheții) cu temperatura; curba OC reprezintă dependența punctului de topire de presiunea exterioară. Panta ei depinde în ce măsură la creşte-

[1] "2" reprezintă cele două variabile exterioare: presiunea și temperatura.
[2] v. „Presiunea de vapori".

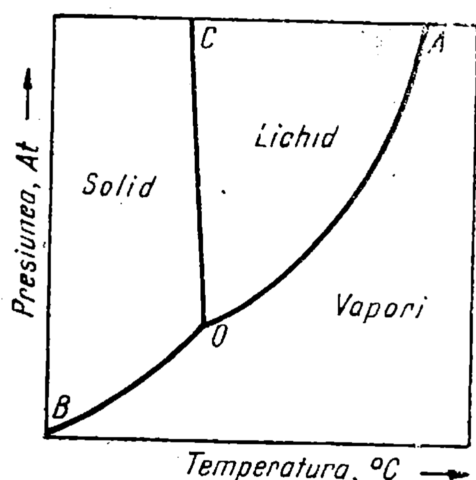


Fig. 82. Diagrama echilibrului de faze la apă.

rea presiunii, temperatura de solidificare a substanței respective scade sau se mărește (după cum faza solidă are volum specific mai mare sau mai mic decît faza lichidă). În cazul apei, înclinarea curbei spre stînga arată că prin creșterea presiunii exterioare, punctul de solidificare este micșorat. Aceste trei curbe împart diagrama în domeniile corespunzătoare uneia din stările de agregare a apei (gheață, apă lichidă, vapori). Curbele corespund echilibrului dintre cîte două faze: lichid-vapori (curba OA), gheață-vapori (curba OB) și gheață-lichid (curba OC). Punctul O corespunde condițiilor de echilibru dintre cele trei faze; este *punctul triplu.*

Dacă un lichid este răcit în anumite condiții, temperatura lui poate să scadă sub punctul lui de solidificare, fără ca să se producă apariția fazei solide; lichidul este *subrăcit.* Sistemul respectiv este în *echilibru metastabil*, adică într-un echilibru mai puțin stabil la temperatura respectivă; la introducerea unei mici cantități de solid (fază stabilă) are loc imediat separarea fazei solide, adică echilibrul din metastabil devine stabil.

Concluziile trase din diagrama de faze concordă cu legea fazelor

Cînd sistemul este alcătuit de *o fază* (gheață, apă sau vapori), el este reprezentat printr-o suprafață. În acest caz există două grade de libertate: $C=1$; $F=1$; deci $L=2$, adică sistemul este *bivariant.* Pentru definirea condiției sistemului se pot varia, în anumite limite, atît temperatura cît și presiunea. Astfel, la o anumită presiune, temperatura apei lichide poate fi variată în anumite limite, fără să apară o fază nouă sau să se modifice natura fazei existente.

Cînd sistemul este alcătuit din *două faze* în echilibru condițiile trebuie să corespundă unui punct pe una din curbele OA, OB, OC. În acest caz există un grad de libertate: $C=1$; $F=2$, deci $L=1$, adică sistemul este *monovariant.* Pentru definirea condiției sistemului se poate varia, în anumite limite, fie temperatura fie presiunea, unul dintre parametri variind în concordanță cu variația celuilalt.

Cînd sistemul este alcătuit din *trei faze* în echilibru, condițiile trebuie să corespundă unui singur punct. În acest caz nu există nici un grad de libertate: $C=1$, $F=3$, deci $L=0$, adică sistemul este *invariant.* Echilibrul între cele trei faze există numai la o anumită temperatură și la o annmită presiune (punctul triplu).

Temperatura la punetul triplu este mai mare decît 0°C. Deoarece creșterea presiunii micșorează temperatura de solidificare a apei cu 0,0075°C pentru fiecare 1 At, înseamnă că micșorarea presiunii de vapori

de la 760 mm Hg la 4,6 mm Hg va ridica temperatura de solidificare a apei cu aproape 0,0075°C.

Dacă la o substanță apar mai multe faze din cauza diferitelor forme cristaline, atunci se observă mai multe puncte triple. Un exemplu îl prezintă sulful, care poate cristaliza în sistemul rombic și în sistemul monoclinic. Diagrama de faze a sulfului este reprezentată schematic în fig. 83. În această diagramă, *AB* este curba presiunii de vapori a cristalelor rombice; *BC* este curba presiunii de vapori a cristalelor monoclinice, *B* fiind temperatura de tranziție, la presiunea egală cu presiunea atmosferică; *BF* este curba variației cu presiunea a punctului de tranziție între cele două forme cristaline; *CF* indică condițiile de echilibru între sulfnl monoclinic și vapori.

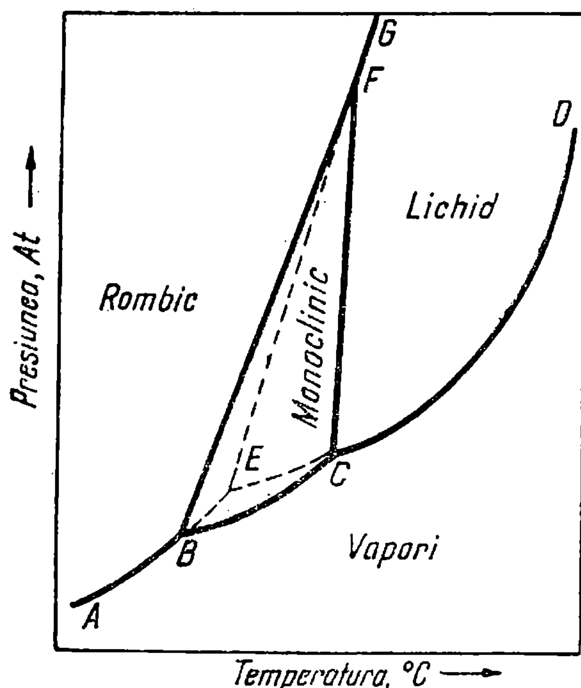


Fig. 83. Diagrama echilibrului de faze la sulf.

Curbele *BE*, *EC* și *EF* reprezintă echilibre metastabile. Astfel *BE* este curba presiuniii de vapori metastabile pentru sistemul rombic, atunci cînd substanța este încălzită rapid peste temperatura de tranziție; *EC* este curba presiunii de vapori metastabile a lichidului (care se continuă cu curba *CD* a presiunii de vapori stabile pentru forma lichidă); *EF* este curba condițiilor echilibrului metastabil între sulful rombic și forma lichidă (care se continuă cu curba *FG* reprezentînd echilibrul stabil între cele două faze ale sulfului).

Cele patru faze ale sulfului, — sulful rombic solid, sulful monoclinic solid, lichid și vapori, — ocupă fiecare o regiune în diagrama de echilibru. O singură fază este un sistem bivariant ($C=1$; $F=1$; deci $L=2$); în acest caz starea exactă a sistemului este definită de temperatură și de presiune.

Condițiile de echilibru dintre două faze sînt reprezentate de șase curbe: *AB*(*E*) —rombic, vapori; *BC* —monoclinic, vapori; (*E*)*CD*—lichid, vapori; *BF*—rombic, monoclinic; (*E*)*FG*—rombic, lichid; *CF*—monoclinic, lichid. Deoarece $C=1$; $F=2$; deci $L=1$, sînt șase sisteme monovariante. Starea sistemului este definită exact, cînd, pe lîngă natura celor două faze care sînt în echilibru, se specifică temperatura sau presiunea.

Sistemul prezintă și patru puncte triple, la care trei faze sînt în echilibru: *B*—rombic, monoclinic, vapori; *C*—monoclinic lichid, vapori; *E*—rombic, lichid, vapori; *F*—rombic, monoclinic, lichid. Pentru aceste puncte $C=1$; $F=3$; deci $L=0$, ceea ce înseamnă că ele sînt invariante.

Dacă sulful rombic este încălzit repede, astfel încît să nu treacă în forma monoclinică, diagrama de faze este formată de curbele *AE*, *ED* și *EG*, cu punctul triplu *E*.

16

SOLUȚII

Dizolvarea. O soluție este un amestec omogen format din două sau mai multe componente ale căror proporții pot fi variate. Se obișnuiește să se numească *dizolvant* sau *solvent* componentul prezent în exces (cu fracție molară mai mare) iar celălalt component, *substanța dizolvată* sau *solut*. De exemplu, la o soluție de clorură de sodiu în apă, clorura de sodiu este substanța dizolvată, iar apa dizolvantul.

Noțiunea de soluție nu este limitată la o anumită stare fizică a substanțelor. Pot exista soluții de gaze în gaze, de gaze în lichide, de gaze în solide; soluții de lichide în lichide sau de lichide în solide; soluții de solide în lichide sau de solide în solide. De exemplu, apele gazoase sînt soluții de bioxid de carbon în apă; aliajele sînt soluții de solide în solide.

Cel mai răspîndit dizolvant este apa. Ea poate dizolva substanțe solide, lichide și gazoase. Nu există substanță care să fie complet insolubilă în apă. Chiar ghipsul sau marmura, care par solubile, se dizolvă în apă, însă extrem de puțin. Alți dizolvanți uzuali sînt: benzina, alcoolul etilic, eterul etilic etc.

Substanțele se dizolvă în dizolvanți în mod diferit. De exemplu, grăsimile sînt insolubile în apă, dar se dizolvă bine în benzină; iodul se dizolvă greu în apă, dar se dizolvă bine în alcool.

Dizolvarea este o consecință a existenței mișcării moleculare. Cînd o substanță solidă, solubilă, este introdusă în apă, particulele ei constitutive (molecule sau ioni), datorită mișcărilor de oscilație, cît și sub influența interacțiunii moleculelor apei, se desprind de pe suprafața solidului și difuzează printre moleculele apei. Cu cît numărul de particule de substanță solidă desprinse este mai mare, într-un timp dat, cu atît procesul de dizolvare este mai rapid.

Substanțele fărîmițate, avînd suprafața mai mare de pe care se pot desface particulele, se dizolvă mai repede decît în cazul cînd substanța este masivă.

În soluție, moleculele sau ionii substanței dizolvate rămîn în număr mai mare aproape de suprafața substanței în curs de dizolvare (fig. 84); de aceea, amestecarea contribuie la aducerea a mereu noi cantități de dizol-

vant la suprafața substanței de dizolvat, cum și la desprinderea particulelor din masa de substanță în curs de dizolvare.

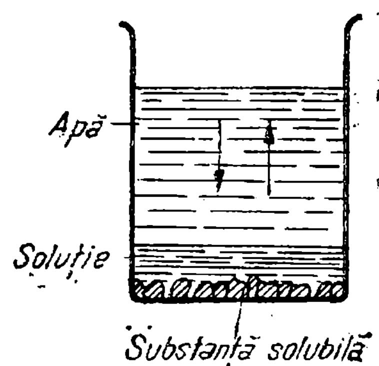


Fig. 84. Procesul dizolvării în apă a substanțelor solide.

Căldura de dizolvare. Dizolvarea substanțelor este însoțită de un efect termic : fie absorbție de căldură, fie degajare de căldură. De exemplu, la dizolvarea unui mol de azotat de potasiu, KNO_3, într-o cantitate mare de apă, se absorb 8,6 kcal. Scăderea temperaturii în timpul dizolvării azotatului de potasiu se datorește energiei consumate pentru desprinderea ionilor K^+ și NO_3^- din rețeaua cristalină a substanței și răspîndirii lor în întreaga masă a dizolvantului. Substanța ia această energie sub formă de căldură din mediul în care se găsește, răcindu-l. De aceea, în acest caz, dizolvarea este însoțită de absorbție de căldură; este un proces endoterm. Creșterea temperaturii observată uneori în timpul dizolvării unei substanțe dovedește existența unei reacții chimice concomitente cu dizolvarea. De exemplu, dizolvarea sulfatului de cupru hidratat, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, este însoțită de o foarte slabă absorbție de căldură (2,42 kcal/mol $CuSO_4 \cdot 5H_2O$). Dizolvarea în apă a sulfatului de cupru anhidru, $CuSO_4$, este însă însoțită de degajare puternică de căldură (16,43 kcal/mol $CuSO_4$). Degajarea de căldură este datorită legării moleculelor substanței dizolvate cu moleculele dizolvantului, adică procesului de *solvatare;* combinațiile rezultate se numesc *solvați.* Cînd dizolvantul este apa, procesul se numește *hidratare,* iar combinațiile rezultate, *hidrați.* La formarea hidraților intervine atît polaritatea moleculelor substanțelor care se dizolvă, cît și polaritatea moleculelor apei.

În general, sărurile hidratate și sărurile care nu formează hidrați se dizolvă în apă cu absorbție de căldură sau cu o mică degajare de căldură; sărurile care formează hidrați se dizolvă în apă cu dezvoltare de căldură.

Deci, la dizolvarea unei substanțe pot avea loc în același timp două fenomene :

1) divizarea substanței pînă la molecule sau ioni și răspîndirea acestora printre moleculele dizolvantului (dizolvarea), ceea ce necesită absorbție de căldură (este un proces fizic);

2) interacțiunea moleculelor sau ionilor dizolvatului cu moleculele de dizolvant (solvatare), ceea ce se face cu degajare de căldură (este un proces chimic)[1].

Ținînd seamă că dizolvarea este un proces endoterm, iar solvatarea (respectiv hidratarea) un proces exoterm, efectul termic total al procesu-

---

[1]) Trebuie atrasă atenția că procesele chimice în urma cărora se formează substanțe noi nu sînt procese de dizolvare. Deci, nu poate fi considerată o dizolvare acțiunea unui acid asupra unui metal, deoarece la evaporarea soluției nu se obține metalul, ci sarea lui formată cu acidul respectiv. În cazul dizolvării, la evaporarea soluției se obține substanța care a fost dizolvată.

lui de dizolvare este egal cu suma algebrică a acestor două efecte termice; el va fi pozitiv sau negativ, în funcţie de valorile celor două efecte termice.

Notînd cu Q_1 cantitatea de căldură necesară aducerii substanţei din starea în care se găseşte în stare de soluţie şi cu Q_2 căldura de solvatare (în cazul apei, hidratare), atunci căldura de dizolvare, Q, este:

$$Q = Q_1 + Q_2$$

Cunoscînd căldura de solvatare şi efectul termic rezultat prin dizolvarea unei substanţe se poate determina căldura de dizolvare a substanţei respective.

Exemplu. Să se calculeze căldura de dizolvare a clorurii de potasiu, ştiind că la dizolvarea a 10 g KCl în 290g apă, temperatura scade cu 2°C. (Pentru simplificare se admite căldura specifică a soluţiei egală cu 1.)

Rezolvare. Cantitatea de căldură absorbită în timpul dizolvării este:

$$Q = (290 + 10)\cdot 2 = 600 \text{ cal} = 0{,}6 \text{ kcal}.$$

Cantitatea de căldură absorbită este proporţională cu cantitatea de clorură de potasiu dizolvată. Notînd căldura de dizolvare cu ΔH şi ştiind că 1 mol KCl cîntăreşte 74,5 g se poate scrie proporţia:

$$\frac{\Delta H}{0{,}6} = \frac{74{,}5}{10}\text{; de unde } \Delta H = \frac{74{,}5\cdot 0{,}6}{10} = 4{,}4 \text{ kcal.}$$

Prin urmare, căldura de dizolvare a clorurii de potasiu este 4,4 kcal/mol. (În acest exemplu nu s-a ţinut seamă de căldura de hidratare.)

Căldura de dizolvare depinde de cantitatea de dizolvant folosit sau de concentraţia finală a soluţiei rezultate. Astfel, la dizolvarea unui mol de $CuCl_2\cdot 2H_2O$ în n moli apă, efectul termic este:

n moli H_2O	8	10,1	10,5	18,0	19,9	47,7	98,0	198,0
ΔH kcal/mol	+19,8	+ 3,1	+ 1,0	− 9,1	−11,7	−10,5	− 6,6	− 37,0

Tot aşa, la dizolvarea unui mol de acid sulfuric în n moli de apă se degajă următoarele cantităţi de căldură:

n moli H_2O	1	2	4	9	99	199	299	1599
ΔH kcal/mol	−6,7	−10,0	−12,8	−15,6	−17,6	−17,8	−18,1	−19,5

Se observă că cu creşterea diluţiei, creşterea căldurii de dizolvare se micşorează destul de repede şi devine neglijabilă la o diluţie de peste 200 moli de apă la un mol de substanţă dizolvată (diluţie infinită). Creşterea entalpiei cînd un mol de substanţă se dizolvă pentru a forma o soluţie de o anumită concentraţie se numeşte *căldură integrală* (sau *totală*) *de dizolvare* la concentraţia respectivă.

Deoarece căldura de dizolvare variază cu concentrația soluției înseamnă că diluarea unei soluții prin adăugarea de dizolvant implică o variație a entalpiei. Variația entalpiei cînd o soluție conținînd 1 mol de substanță dizolvată este diluată de la o concentrație la alta este egală cu diferența între căldurile totale de dizolvare la cele două concentrații.

Amestecuri răcitoare. Dacă la dizolvarea unei substanțe predomină absorbția de căldură, temperatura soluției obținute este mai scăzută decît temperatura dizolvantului și a substanței care se dizolvă. Explicația este dată prin formarea unor eutectici (v. „Aliaje"). De exemplu, prin dizolvarea a 30 g NH_4Cl în 100 g H_2O, la 20°C, soluția formată se răcește cu 18,4°C (adică coboară la 1,6°C).

Fenomenul de scădere a temperaturii prin dizolvarea unor substanțe în apă este folosit pentru răcire artificială („amestecuri răcitoare"). Rezultate mai bune se obțin dacă amestecurile răcitoare se fac cu zăpadă, în loc de apă, deoarece în acest caz are loc o absorbție mai mare de căldură : pentru dizolvarea substanței și pentru topirea zăpezii. De exemplu, un amestec cu 100 g zăpadă și 22,0 g NH_4Cl scade temperatura la −15,8°C. ; gheață fărîmată cu NaCl scade temperatura la −21,2°C.

Concentrația soluțiilor. *Cantitatea de substanță dizolvată într-o anumită cantitate de dizolvant sau de soluție reprezintă concentrația soluției respective.*

După concentrație, se deosebesc : *soluții diluate*, adică soluții care conțin cantități mici de substanțe dizolvate, și *soluții concentrate*, adică soluții care conțin cantități mari de substanțe dizolvate. De exemplu, soluția care în 100 g apă conține 1 g clorură de sodiu este o soluție diluată, pe cînd soluția care conține 25 g clorură de sodiu este o soluție concentrată.

Modul de exprimare a concentrațiilor soluțiilor. Există mai multe posibilități de a exprima concentrația unei soluții.

1. În unități de mase; de exemplu 20 g clorură de sodiu în 100 g apă (20 g NaCl/100 g H_2O).

2. În unități de masă raportate la unități de volum ; de exemplu 20 g clorură de sodiu în 1 l apă (20 g NaCl/1 l H_2O).

3. În unități de volume ; acest mod de exprimare este folosit de obicei la soluții de două lichide, de exemplu 20 ml acid sulfuric în 100 ml apă (20 ml H_2SO_4/100 ml H_2O).

Diluarea unui lichid se poate exprima și în raporturi de volume. De exemplu, pentru a arăta că 1 vol. acid sulfuric concentrat a fost diluat cu 5 vol. apă, se scrie H_2SO_4 1 :5.

4. În procente de masă. Acest mod de exprimare a concentrației arată cîte părți de substanță dizolvată se găsesc în 100 părți de soluție rezultată. Astfel, o soluție de NaCl 10% înseamnă că în 100 g soluție se găsesc 10 g clorură de sodiu și 90 g apă.

Exemplul 1. Să se exprime, în procente, concentrația soluției preparată din 280 g apă și 40 g zahăr.

Rezolvare. Cantitatea soluției rezultată prin dizolvarea zahărului în apă este : 280 + 40 = 320 g.

În procente, concentrația soluției este:

$$\frac{40}{320} = \frac{x}{100},$$

de unde $x = 12{,}5\%$ zahăr.

Exemplul 2. Ce cantitate de clorură de sodiu și cîtă apă trebuie luate pentru a prepara 2 kg soluție 5%?

Rezolvare. Pentru a prepara o soluție 5% de NaCl sînt necesare 5 g NaCl și 95 g H_2O. Deci pentru 2 kg soluție 5% sînt necesare:

$$\frac{5}{100} = \frac{x}{2\,000},$$

adică $x = 100$ g NaCl.

Apa necesară se calculează din diferența dintre cantitatea de soluție și cantitatea de NaCl: $2000 - 100 = 1900$ g H_2O.

5. În procente de volum. Acest mod de exprimare este de obicei folosit la soluții sau amestecuri de două lichide. De exemplu, prin alcool de 80% se înțelege un amestec de 80 volume alcool și 20 volume apă.

6. În moli raportați la 1 litru soluție. Soluția care conține 1 mol substanță dizolvată într-un litru de soluție se numește *soluție molară*[1]). Concentrația ei se notează cu m. De exemplu, o soluție molară de clorură de sodiu conține 58,5 g NaCl într-un litru soluție; o soluție molară de acid sulfuric conține 98 g H_2SO_4 (1 mol) într-un litru de soluție.

După cantitatea de moli de substanță dizolvată la un litru de soluție se deosebesc soluții: *molare* (m), *dublu-molare* (2 m), *semimolare* (0,5 m), *decimolare* (0,1 m), *centimolare* (0,01 m) etc.

Exemplu. Ce cantitate de $NaNO_3$ este necesară pentru a prepara 300 ml soluție 0,2 m?

Rezolvare. Se calculează ce cantitate de substanță se găsește în 0,2 mol $NaNO_3$ (1 mol $NaNO_3$ = 85 g):

$$0{,}2 \text{ mol} = 0{,}2 \cdot 85 = 17 \text{ g}.$$

Știind că în 1000 ml soluție se găsesc 17 g $NaNO_3$, în 300 ml soluție vor fi:

$$\frac{17}{1\,000} = \frac{x}{300},$$

adică $x = 5{,}1$ g $NaNO_3$.

7. În echivalenți-gram raportați la 1 litru soluție. Soluția care conține un echivalent-gram de substanță dizolvată într-un litru de soluție se numește *soluție normală*. Ea se notează cu n. De exemplu, o soluție normală de clorură de sodiu conține 58,5 g NaCl în 1 l soluție; o soluție normală de acid sulfuric conține 49 g H_2SO_4 într-un litru de soluție.

După numărul de echivalenți-gram de substanță dizolvată, se deosebesc soluții: *normale* (n), *dublu-normale* (2 n), *seminormale* (0,5 n), *decinormale* (0,1 n) etc.

---

[1]) Soluțiile molare nu trebuie confundate cu soluțiile molale; pe cînd molaritatea reprezintă numărul de moli de substanță dizolvată în 1 l soluție, molalitatea indică numărul de moli de substanță dizolvată în 1000 g dizolvant.

Pentru a prepara o soluție de normalitate oarecare, trebuie în prealabil să se calculeze echivalentul substanței dizolvate.

Echivalentul unei baze este egal cu masa moleculară a bazei împărțită la valența metalului component. De exemplu, echivalentul hidroxidului de calciu este:

$$\frac{1 \text{ mol } Ca(OH)_2}{2} = \frac{74}{2} = 37.$$

Echivalentul unui acid este egal cu masa moleculară a acidului împărțită la bazicitate. De exemplu, echivalentul acidului arsenic este:

$$\frac{1 \text{ mol } H_3AsO_4}{3} = \frac{127}{3} = 42{,}3.$$

Echivalentul unei sări este egal cu masa moleculară a sării împărțită la produsul dintre valența metalului și numărul atomilor săi din moleculă (adică numărul unităților de valență ale metalului, respectiv ale radicalului acid). De exemplu, echivalentul sulfatului de aluminiu este:

$$\frac{1 \text{ mol } Al_2(SO_4)_3}{3 \cdot 2} = \frac{342}{6} = 57.$$

Exemplu. Cîte grame de Na_2CO_3 sînt conținute în 600 ml soluție 0,25 n?

R e z o l v a r e. Se calculează ce cantitate de substanță se găsește în 0,25 echivalenți Na_2CO_3:

$$1 \text{ echivalent } Na_2CO_3 = \frac{Na_2CO_3}{2} = \frac{106}{2} = 53.$$

0,25 echivalenți = 0,25 · 53 = 13,25 g Na_2CO_3
Știind că în 1 000 ml soluție se găsesc 13,25 g Na_2CO_3, în 600 ml vor fi:

$$\frac{13{,}25}{1\,000} = \frac{x}{600},$$

adică $x = 7{,}95$ g Na_2CO_3.

Echivalent de oxidare (v. pag. 213).

Exemplu. Să se calculeze normalitatea unei soluții acide de permanganat de potasiu care conține 0,11 g $KMnO_4$ în 72 ml. (Masa moleculară a permanganatului este 158,03.)

R e z o l v a r e. Se stabilește întîi cantitatea de $KMnO_4$ conținută în 1 l soluție:

72 ml soluție.....0,11 g $KMnO_4$
1 000 ml „ x

de unde:

$$x = \frac{0{,}11 \cdot 1\,000}{72} = 1{,}528 \text{ g } KMnO_4/l.$$

Echivalentul permanganatului în soluție acidă fiind:

$$E = \frac{158{,}03}{5} = 31{,}605 \text{ g } KMnO_4$$

normalitatea soluției este:

$$n = \frac{1,528}{31,605} = 0,0484,$$

adică soluția de permanganat de potasiu este 0,0484 n.

SOLUBILITATEA

Dacă într-un vas cu o cantitate determinată de apă se introduce, în porțiuni și sub agitare, clorură de sodiu, se constată că la un moment dat cantitățile de clorură de sodiu adăugate nu se mai dizolvă, ci rămîn sub formă solidă.

Deși cantitatea de substanță dizolvată în dizolvant rămîne neschimbată, totuși există un schimb de particule componente între substanța trecută în soluție și substanța rămasă nedizolvată. Cauza este mișcarea particulelor. Cînd acestea se desprind de pe suprafața substanței de dizolvat și difuzează printre moleculele dizolvantului, adică se produce *procesul de dizolvare*, în mișcările lor se pot ciocni de suprafața substanței nedizolvate încă și pot fi reținute, formînd astfel un nou strat în locul celui dizolvat, adică are loc *procesul de cristalizare* din soluție. Această depunere de particule este cu atît mai mare, cu cît soluția este mai concentrată. La un moment dat, în unitatea de timp, numărul de particule care trec în soluție este egal cu cele care se depun, ceea ce înseamnă că viteza de cristalizare din soluție devine egală cu viteza de dizolvare a substanței solide; prin urmare se stabilește un echilibru dinamic. În acest caz, concentrația soluției nu mai poate crește, adică soluția respectivă este o soluție saturată:

$$\text{substanța nedizolvată} \rightleftharpoons \underset{\text{(în soluție)}}{\text{substanța dizolvată}}$$

Deci, o soluție saturată este soluția care conține proporția maximă de substanță dizolvată într-un dizolvant, la o anumită temperatură, în condiții de echilibru.

Concentrația substanței din soluția saturată reprezintă solubilitatea substanței respective. Prin urmare, *solubilitatea* (sau *grad de solubilitate*) *este indicată de cantitatea maximă de substanță care la o anumită temperatură se poate dizolva într-o anumită cantitate de dizolvant, în condiții de echilibru.* De exemplu, o soluție de clorură de sodiu care la 20°C conține 35,8 g NaCl în 100 g apă este în echilibru cu faza solidă NaCl. Prin urmare, solubilitatea clorurii de sodiu în apă la 20°C este de 35,8 g NaCl în 100 g apă. (Oricare soluție care conține mai puțin de 35,8 g NaCl în 100g apă la 20°C este o *soluție nesaturată*.)

Faptul că are loc un schimb de substanță între substanța care se dizolvă și soluția saturată poate fi dovedit introducînd un cristal, ale cărui muchii au fost rupte, în soluția saturată a aceleiași substanțe. Deși nu se constată nici o creștere sau scădere în greutatea cristalului, se observă după

un timp că muchiile sînt rupte. Această refacere a formei cristaline este datorită mișcărilor particulelor substanței dizolvate : în măsura în care s-au desprins particulele de pe suprafața cristalului rupt, s-au depus altele în mod ordonat, refăcînd muchiile.

SOLUBILITATEA SUBSTANȚELOR SOLIDE

Variația solubilității după natura substanțelor dizolvate. Substanțele au solubilități foarte variate. Se obișnuiește să se considere ca *solubile* substanțele care la 20°C au solubilitatea mai mare de 1 g în 100 ml apă și *insolubile* cele cu solubilitatea mai mică de 0,1 g în 100 ml apă; substanțele cu solubilități cuprinse între aceste limite sînt *greu solubile*. Astfel, azotatul de calciu avînd solubilitatea de 266 g în 100 ml apă este o substanță solubilă ; sulfatul de calciu (ghipsul) avînd solubilitatea de 0,21 g în 100 ml apă este o substanță greu solubilă ; carbonatul de calciu (aragonit) cu solubilitatea de 0,007 g în 100 ml apă (la 20°C) este o substanță insolubilă.

Variația solubilității cu temperatura. Solubilitatea substanțelor solide variază cu temperatura. De exemplu, la azotatul de potasiu solubilitatea crește cu creșterea temperaturii în modul următor :

Temperatura, °C	0	20	40	60	80	100
Solubilitatea, g KNO_3/100 ml H_2O	13,3	31,5	63,9	109,9	169	245

Variația solubilității substanțelor cu creșterea temperaturii este diferită. Astfel, pe cînd la azotatul de potasiu creșterea solubilității este rapidă, la cloratul de potasiu ea este moderată, iar la clorura de sodiu ea este neînsemnată.

Variația solubilității cu temperatura poate fi reprezentată într-un grafic, la care pe ordonată se notează solubilitatea substanței, iar pe abscisă, temperatura. Valorile obținute pentru solubilitatea la diferite temperaturi apar pe grafic ca puncte, care, unite printr-o linie, formează *curba de solubilitate* a substanței respective. Curbele de solubilitate în apă ale unor săruri sînt reprezentate în fig. 85.

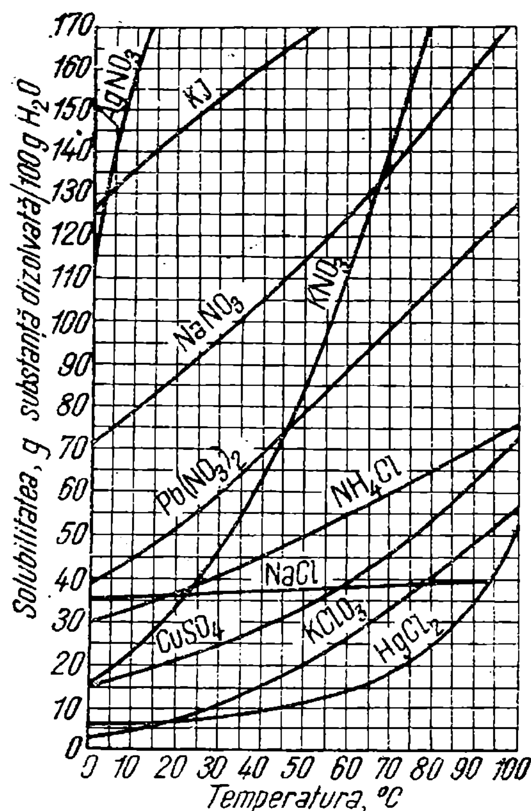


Fig. 85. Curbele de solubilitate ale unor săruri.

Există însă și substanțe la care solubilitatea scade cu creșterea temperaturii, ca de exemplu hidroxidul de calciu (fig. 86).

Interesantă este variația solubilității substanțelor hidratate. Astfel, de

exemplu, solubilitatea sulfatului de sodiu la ridicarea temperaturii crește pînă la un maxim (32,4°C), după care descrește (fig. 87). Aceasta se explică prin faptul că pînă la 32,4°C soluția saturată este în echilibru cu sulfatul de sodiu în stare hidratată, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ (care este faza solidă stabilă sub 32,4°C); peste această temperatură, soluția saturată este în echilibru cu sulfatul de sodiu în stare anhidră, Na_2SO_4 (care este faza solidă stabilă peste 32,4°C).

Și alte săruri hidratate prezintă curbe de solubilitate similare, ca de exemplu $FeSO_4 . 7H_2O$ (fig. 87).

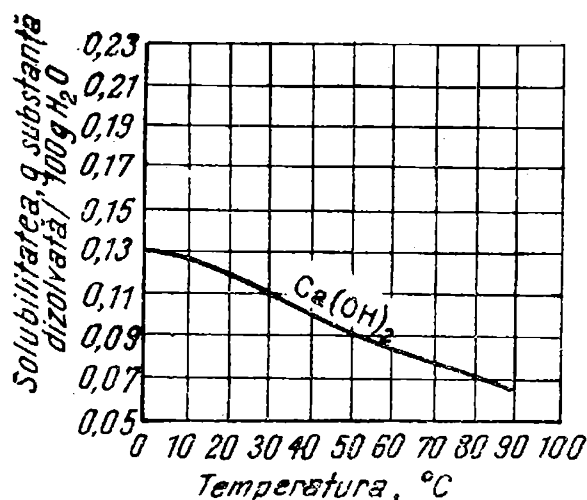


Fig. 86. Curba de solubilitate a hidroxidului de calciu.

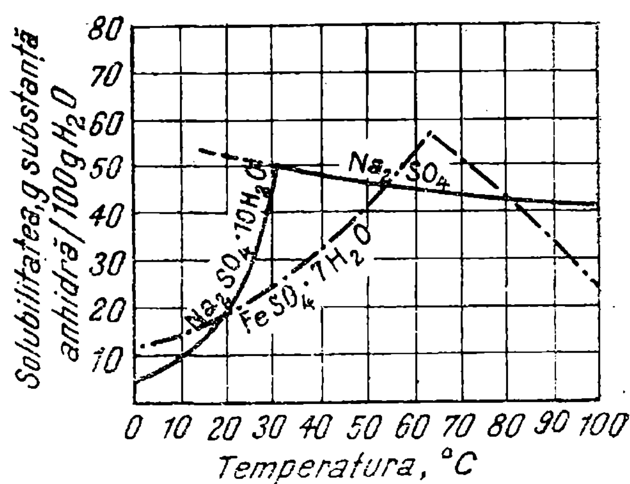


Fig. 87. Curbele de solubilitate ale sulfatului de sodiu și sulfatului de fier(II).

După forma curbei de solubilitate se poate recunoaște dacă la răcirea unei soluții are loc sau nu depunerea de substanță solidă. De exemplu, forma curbei de solubilitate a clorurii de sodiu fiind aproape o linie orizontală, înseamnă că la răcirea unei soluții fierbinți de clorură de sodiu, aproape nu are loc depunerea de sare (solubilitatea clorurii de sodiu la cald nu diferă mult de cea la rece). În schimb, curba de solubilitate a azotatului de potasiu fiind ascedentă, înseamnă că prin răcirea unei soluții de azotat de potasiu se separă o cantitate mare de substanță solidă (scăderea bruscă a solubilității azotatului o dată cu scăderea temperaturii). Ca urmare, graficele de solubilitate pot servi la determinarea solubilității unei substanțe la o temperatură anumită. Astfel, pentru a afla solubilitatea cloratului de potasiu la 60°C, din punctul care indică temperatura de 60°C, pe abscisă, se ridică o perpendiculară pînă întîlnește curba de solubilitate a cloratului de potasiu (fig. 85). Din acest punct se duce o paralelă la abscisă, pînă ce întîlnește ordonata. Diviziunea respectivă pe ordonată arată solubilitatea cloratului de potasiu la 60°C (26 g $KClO_3$/100 g apă).

Cunoscînd modul de lucru cu ajutorul graficelor de solubilitate, se pot rezolva și probleme în legătură cu solubilitatea substanțelor.

Exemplul 1. Prin încălzire au fost dizolvate 320 g $NaNO_3$ în 250 g H_2O. Să se afle cîte grame de substanță se separă din soluție dacă aceasta se răcește la 20°C.

R e z o l v a r e. Din curba de solubilitate (fig. 85) se vede că, la 20°C, solubilitatea azotatului de sodiu este 88 g $NaNO_3$/100 g H_2O. Aceasta înseamnă că în 250 g H_2O se găsesc :

$$\frac{88}{100} = \frac{x}{250}, \text{ adică } x = 220 \text{ g } NaNO_3$$

Prin răcirea soluției la 20°C se separă din ea : 320 − 220 = 100 g $NaNO_3$.

Exemplul 2. Să se determine ce cantitate de clorură de amoniu trebuie adăugată la 200 g soluție de clorură de amoniu saturată la 20°C, pentru a obține o soluție saturată la 80°C.

R e z o l v a r e. După curba de solubilitate (fig. 85), solubilitatea clorurii de amoniu la 20°C este 37,5 g NH_4Cl/100 g H_2O. Deci, în 200 g soluție se găsesc :

$$\frac{37{,}5}{137{,}5} = \frac{x}{200}, \text{ adică } x = 54{,}5 \text{ g } NH_4Cl.$$

Deoarece solubilitatea clorurii de amoniu la 80°C este 65,5 g NH_4Cl/100 g H_2O, înseamnă că în 200 g soluție se găsesc 65,5 · 2 = 131 g NH_4Cl. Deci, pentru obținerea unei soluții saturate la 80°C mai sînt necesare : 131 − 54,5 = 76,5 g NH_4Cl

Există o relație cantitativă între variația solubilității substanței cu temperatura și căldura ei de dizolvare.

În cazul sărurilor anhidre, la dizolvare în apă are loc și procesul de hidratare, proces însoțit de eliberare de energie. În unele cazuri, căldura eliberată la hidratarea ionilor este aproape egală sau chiar depășește căldura absorbită la dezintegrarea substanței solide. În acest caz, dizolvarea sării este însoțită de dezvoltare de căldură și, deci, la ridicarea temperaturii, solubilitatea crește. Așa se explică de ce la clorura de sodiu, care în soluție se hidratează puternic, solubilitatea crește extrem de puțin la ridicarea temperaturii și de ce la sulfatul de sodiu anhidru solubilitatea descrește la ridicarea temperaturii.

Dacă însă ionii sînt hidratați în cristal, cum este cazul $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, energia pentru a rupe sarea cristalină în ionii componenți este mai mare decît energia cîștigată în etapa de hidratare în soluție. Dacă asemenea substanțe se dizolvă în apă, este necesară absorbția de căldură și solubilitatea crește cu temperatura.

Cristalizarea din soluții. Dacă soluția saturată a unei substanțe, a cărei solubilitate variază mult cu temperatura, este lăsată să se răcească, o parte din substanța respectivă se separă din soluție în stare solidă, sub formă de cristale. Cu cît răcirea se face mai lent, cu atît cristalele rezultate sînt mai mari.

Dacă soluția saturată a unei substanțe a cărei solubilitate nu variază sensibil cu temperatura, este lăsată să se evapore, micșorarea cantității de dizolvant are drept urmare depunerea substanțelor dizolvate, sub formă de cristale. Așa se explică obținerea sării (clorura de sodiu) prin evaporarea apei de mare.

Soluţiile din care a cristalizat cea mai mare parte din substanţa dizolvată se numesc *soluţii* (sau *ape*) *mame*.

Soluţii suprasaturate. În anumite condiţii se poate răci o soluţie saturată fără să aibă loc separare de cristale. De exemplu, dacă se prepară o soluţie saturată de sulfat de sodiu la circa 32°C, se îndepărtează prin filtrare excesul de sulfat nedizolvat şi se lasă soluţia să se răcească, se observă că nici la 15°C nu se separă sulfat de sodiu, deşi la 15°C solubilitatea lui este cu mult mai mică decît la 32°C (circa 13 g/100 g apă faţă de 50 g/100 g apă.) Prin urmare, la această temperatură, soluţia conţine cu mult mai multă substanţă dizolvată decît este necesar pentru saturarea ei la temperatura dată.

Soluţia care conţine o cantitate mai mare de substanţă dizolvată decît o soluţie saturată a aceleiaşi substanţe, la aceeaşi temperatură şi presiune, se numeşte soluţie suprasaturată.

Soluţiile suprasaturate sînt foarte nestabile; introducerea unui cristal cît de mic din substanţa dizolvată produce imediat cristalizarea, întîi în jurul cristalului, iar apoi în toată masa soluţiei, pînă ce tot excesul de substanţă dizolvată cristalizează. Uneori cristalizarea unei soluţii suprasaturate poate fi provocată numai de o agitare a soluţiei.

SOLUBILITATEA SUBSTANŢELOR LICHIDE

Apa dizolvă nu numai substanţele solide, ci şi pe cele lichide. De exemplu, alcoolul se dizolvă bine în apă, deşi şi apa se dizolvă bine în alcool. Astfel, dacă în apă se introduce o cantitate mică de alcool, apa este dizolvantul şi alcoolul substanţa dizolvată; alcoolul de 96°este însă o soluţie în care alcoolul este dizolvantul şi apa substanţa dizolvată.

După solubilitatea reciprocă, se deosebesc mai multe sisteme lichid — lichid : unele lichide, cum sînt apa şi mercurul, sînt practic *nemiscibile* între ele; altele, cum sînt apa şi eterul, sînt *parţial miscibile*, iar altele, cum sînt apa şi acidul sulfuric, sînt *complet miscibile*.

Astfel, dacă apa este amestecată cu eter, ea devine saturată cînd 100g apă au dizolvat 5,8 g eter (la 22°C). Dacă se mai adaugă eter, se separă un strat care conţine 4,12 g apă în 100 g eter; este o soluţie de eter saturată cu apă. Pe măsură ce se adaugă eter, concentraţia fiecărui strat rămîne constantă, însă cantitatea de soluţie de apă în eter creşte, pe cînd cantitatea de soluţie de eter în apă se micşorează pînă cînd dispare; în acest caz nu mai sînt două straturi de soluţii diferite, ci tot lichidul are compoziţia soluţiei saturate de apă în eter, adică 4,12 g apă în 100 g eter. Adăugînd alte cantităţi de eter, soluţia devine nesaturată.

Influenţa temperaturii asupra sistemelor lichid-lichid. Prin ridicarea temperaturii creşte miscibilitatea celor mai multe lichide. De exemplu, dacă se amestecă fenol şi apă, două lichide parţial miscibile la temperatura obişnuită, se obţin două soluţii saturate, şi anume o soluţie de fenol în apă şi o soluţie de apă în fenol.

Dacă se măreşte temperatura, solubilitatea reciprocă a fenolului şi a apei creşte, adică concentraţia de fenol în stratul apos, precum şi concentraţia apei în stratul fenolic, vor creşte, iar la o anumită temperatură suprafaţa de separare dispare, formînd o soluţie omogenă (tabela 16).

Temperatura la care are loc acest fenomen se numeşte *temperatura critică de dizolvare*. În cazul amestecului apă-fenol ea este de 65,85°C, concentraţia corespunzătoare fiind de 34% fenol. La toate temperaturile peste temperatura critică de dizolvare, apa şi fenolul sînt miscibile în orice proporţii (fig. 88).

Tabela 16

Miscibilitatea fenol-apă în funcţie de temperatură

Temperatura °C	Soluţie apă în fenol % fenol	Soluţie fenol în apă % fenol
20	72,16	8,36
30	69,90	9,22
35	67,63	9,91
54,83	59,22	—
57,30	—	14,83
65,24	44,09	—
65,79	—	30,31
65,84	34,23	32,23
65,85	34,0	34,0

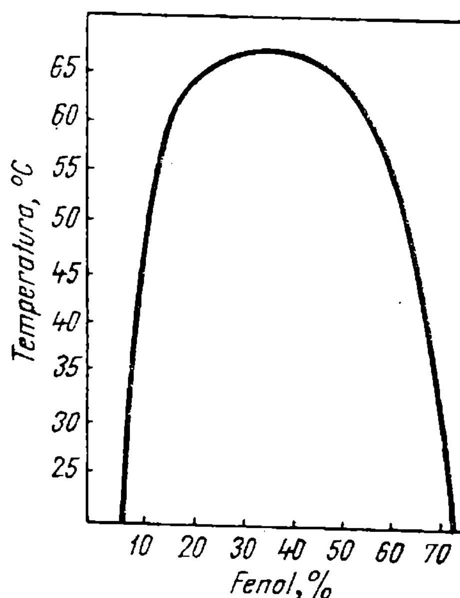


Fig. 88. Diagrama de miscibilitate fenol-apă (sistemul fenol-apă).

Repartiţia unei substanţe dizolvate între doi dizolvanţi. Dacă la un sistem de două straturi lichide formate de două lichide nemiscibile, sau puţin miscibile între ele, se adaugă o a treia substanţă solubilă în celelalte două, atunci această substanţă se distribuie de la sine, diferit, în cele două straturi.

Dacă se notează cu c_1 şi c_2 concentraţiile substanţei dizolvate în cele două lichide, atunci la o temperatură constantă :

$$\frac{c_1}{c_2} = \text{const} = K$$

Concluzia că *raportul concentraţiilor unei substanţe repartizate de la sine între doi dizolvanţi diferiţi, nemiscibili între ei, este constant la temperatură constantă, reprezintă fundamentarea legii repartiţiei.*

Raportul K între concentraţiile substanţei repartizate se numeşte *coeficient de repartiţie* (sau *coeficient de distribuţie*). Fiind constant, nu depinde de cantităţile fiecărui dizolvant sau de cantitatea totală de substanţă dizolvată.

Legea repartiţiei este aplicabilă teoretic numai la soluţii diluate.

În cazul substanţelor puţin solubile, agitînd doi dizolvanţi nemiscibili între ei cu o asemenea substanţă în exces, se obţin la echilibru două soluţii saturate. Notînd cu s_1 şi s_2, solubilităţile la saturare ale substanţei în cei doi dizolvanţi, legea repartiţiei dă :

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{s_1}{s_2} = K,$$

adică coeficientul de repartiţie este egal cu raportul solubilităţilor la saturarea în cei doi dizolvanţi.

W. Nernst (1891) a arătat, însă, că raportul c_1/c_2 este constant numai cînd substanţa moleculară are aceeaşi masă moleculară în fiecare din cei doi dizolvanţi.

Dacă substanţa dizolvată nu are aceeaşi masă moleculară în cei doi dizolvanţi, raportul concentraţiilor c_1/c_2 nu mai rămîne constant. Este cazul substanţelor care în unul din dizolvanţi se găsesc ca molecule disociate (ioni) sau asociate. De exemplu, la repartiţia acidului benzoic între apă şi benzen (în apă acidul benzoic este parţial disociat în ioni, iar în benzen se găseşte în mare parte cu molecule asociate), raportul c_1/c_2 variază între 0,06 şi 0,03.

De aceea formularea exactă a legii repartiţiei este : *cînd o substanţă se repartizează de la sine între doi dizolvanţi nemiscibili între ei, atunci fiecare specie moleculară, la o temperatură dată, prezintă un raport constant de repartiţie între cei doi dizolvanţi.*

Distribuţia unei substanţe între două lichide nemiscibile reprezintă baza procesului de extracţie cu dizolvanţi folosit în chimia şi tehnologia organică.

Exemplu. Să se calculeze cantitatea de iod care se poate extrage cu tetraclorură de carbon dintr-o soluţie care la 25°C conţine 0,34 g J/l, ştiind că la această temperatură o soluţie apoasă de iod ce conţine 0,0516 g J/l este în echilibru cu o soluţie de tetraclorură de carbon care conţine 4,412 g J/l.

R e z o l v a r e. Se calculează întîi coeficientul de repartiţie a iodului în cele două straturi :

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{4{,}412}{0{,}0516} = 85{,}6.$$

Cantitatea de iod care se poate extrage va fi deci :

$$0{,}34 \cdot 85{,}5 = 29{,}1 \text{ g J/l}.$$

SOLUBILITATEA SUBSTANŢELOR GAZOASE

Solubilitatea unui gaz în apă este determinată de mai mulţi factori : temperatura, presiunea şi compoziţia soluţiei.

Influenţa temperaturii asupra solubilităţii gazelor. Această acţiune este diferită de cea asupra substanţelor solide : la gaze, solubilitatea scade cu creşterea temperaturii. Aceasta se poate observa la încălzirea apei. Pe măsura încălzirii, din masa de lichid se degajă bule de gaz care se ridică

la suprafață: sînt gazele care au fost absorbite sau dizolvate în apă și care, în urma creșterii temperaturii, s-au degajat din soluție. În modul acesta se poate îndepărta tot aerul dizolvat în apă. (Așa se explică de ce apa fiartă are alt gust decît apa proaspătă.)

În fig. 89 se reprezintă curbele de solubilitate ale cîtorva gaze în funcție de temperatură.

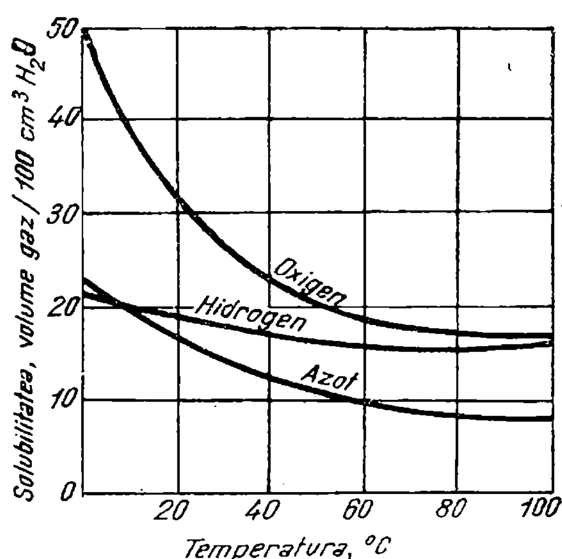


Fig. 89. Curbele de solubilitate ale unor gaze.

Influența presiunii asupra solubilității gazelor. Fenomenul poate fi explicat cu ajutorul principiului lui Le Chatelier.

Dizolvarea unui gaz înseamnă difuzarea moleculelor gazului printre moleculele apei, difuzare care se face de la suprafața apei spre interiorul ei, proporțional cu concentrația gazului. În mișcările lor printre moleculele apei, o parte din moleculele gazului ajung din nou la suprafață și se degajă, degajare care și ea este cu atît mai intensă cu cît numărul de molecule de gaz dizolvate în apă este mai mare. În cele din urmă viteza de dizolvare devine egală cu viteza de degajare, adică se stabilește echilibrul:

$$\text{presiunea gazului la suprafața lichidului} \rightleftarrows \text{concentrația gazului dizolvat}$$

Aceasta înseamnă că soluția este saturată cu gaz. Dacă însă, presiunea gazului crește, proporțional crește și concentrația lui, care la rîndul ei influențează viteza de dizolvare. Echilibrul este deplasat. El nu se restabilește decît atunci cînd în aceeași măsură crește concentrația moleculelor gazului dizolvat.

Variația solubilității unui gaz cu presiunea este exprimată prin legea lui Henry: *masa unui gaz absorbit sau dizolvat într-un volum dat de dizolvant, la temperatură constantă, este proporțională cu presiunea gazului în echilibru cu soluția.*

Astfel, dacă m reprezintă masa de gaz dizolvat într-o unitate de volum de dizolvant, la presiunea p, atunci:

$$m = kp,$$

în care k este o constantă de proporționalitate.

De exemplu, dacă la 20°C și 760 mm Hg se dizolvă 0,1725 g CO_2 în 100 ml apă, atunci cînd presiunea se dublează, cantitatea de gaz care se dizolvă va fi dublă, adică 0,345 g CO_2. Conform legii lui Boyle, o masă de gaz de două ori mai mare va ocupa același volum pe care l-a ocupat cantitatea inițială la presiunea normală, adică 0,345 g CO_2 la presiunea de 2 At ocupă același volum ca 0,1725 g CO_2 la presiunea atmosferică (760 mm Hg).

Măsura în care un gaz este dizolvat sau absorbit de un lichid la o anumită temperatură este indicată de *coeficientul de solubilitate*, adică de volumul

de gaz (măsurat în condiţiile experienţei) care este dizolvat de un volum de lichid. Uneori se mai exprimă prin *coeficientul de absorbţie*, care reprezintă volumul de gaz, redus la condiţiile normale de temperatură şi presiune, care este dizolvat, la presiunea de o atmosferă, de un volum de lichid.

Între coeficientul de solubilitate (s) şi coeficientul de absorbţie (a) există relaţia :

$$s = \frac{aT}{273}, \text{ respectiv } a = \frac{s \cdot 273}{T},$$

T fiind temperatura (°K) la care are loc absorbţia.

În cazul dizolvării unui *amestec de mai multe gaze, solubilitatea fiecăruia din gaze este determinată de presiunea parţială a gazului care se dizolvă şi nu de presiunea totală a amestecului gazos.* Aceasta este extinderea dată de *Dalton* legii lui *Henry*. Astfel, ştiind că presiunea parţială p_x a unui component existent în proporţie x (% greutate) într-un amestec de gaze cu presiunea totală p [1] este :

$$p_x = \frac{xp}{100}$$

cantitatea (în volume reduse la condiţii normale de temperatură şi presiune) fiecărui component gazos dizolvat este indicată de expresia :

$$V = \frac{avp_x}{760}$$

a fiind coeficientul de absorbţie ; v — volumul lichidului şi p_x — presiunea parţială a componentului.

Exemplu. Ştiind că aerul este un amestec de 79,0 % azot, 20,96 % oxigen şi 0,04 % bioxid de carbon, să se calculeze cantităţile din gazele respective dizolvate în 100 ml apă la 20°C. Tensiunea de vapori a apei la 20°C este 17,5 mm Hg, iar coeficienţii de absorbţie ai celor trei gaze în apă sînt : 0,0164 ml N_2/ml H_2O ; 0,0310 ml O_2/ml H_2O şi 0,878 ml CO_2/ml H_2O.

R e z o l v a r e. Se calculează presiunea totală a gazului :

$$p = 760 - 17,5 = 742,5 \text{ mm Hg},$$

cum şi presiunile parţiale ale componentelor, după relaţia :

$$p_x = \frac{xp}{100}$$

$$p_{N_2} = \frac{79 \cdot 742,5}{100} = 586,6 \text{ mm Hg}$$

$$p_{O_2} = \frac{20,96 \cdot 742,5}{100} = 155,6 \text{ mm Hg}$$

$$p_{CO_2} = \frac{0,04 \cdot 742,5}{100} = 0,297 \text{ mm Hg}$$

---

[1] Prin presiunea totală se înţelege diferenţa dintre presiunea atmosferică şi presiunea de vapori a lichidului în care s-au dizolvat gazele.

Ținînd seamă de coeficienții de absorbție ai gazelor, cantitățile de gaze absorbite, calculate cu relația :

$$V = \frac{a\, v\, p_x}{760}$$

sînt :

$$N_2 = \frac{0{,}0164 \cdot 100 \cdot 586{,}6}{760} = 1{,}266 \text{ ml}$$

$$O_2 = \frac{0{,}0310 \cdot 100 \cdot 155{,}6}{760} = 0{,}635 \text{ ml}$$

$$CO_2 = \frac{0{,}878 \cdot 100 \cdot 0{,}297}{760} = 0{,}034 \text{ ml}$$

ceea ce revine în procente :

$$N_2 = \frac{1{,}266 \cdot 100}{1{,}266 + 0{,}635 + 0{,}034} = 65{,}43\,\%$$

$$O_2 = \frac{0{,}635 \cdot 100}{1{,}266 + 0{,}635 + 0{,}034} = 32{,}81\,\%$$

$$CO_2 = \frac{0{,}034 \cdot 100}{1{,}266 + 0{,}635 + 0{,}034} = 1{,}76\,\%$$

Aerul dizolvat în apă conține deci mult mai mult oxigen decît aerul atmosferic (32,81 % față de 20,96 %), ceea ce are mare importanță biologică pentru viața animalelor din fundul apelor.

Majoritatea gazelor au solubilitatea în apă de același ordin de mărime ca și aceea a aerului.

PRESIUNEA DE VAPORI A SOLUȚIILOR

Presiunea de vapori a lichidelor pure. Trecerea substanțelor din starea lichidă în stare gazoasă se produce nu numai la temperatura de fierbere a lichidului, ci și la temperaturi mai joase.

Pentru a explica fenomenul trecerii lichidului în stare de vapori se va considera starea unei molecule întîi în interiorul lichidului. În această stare, molecula fiind înconjurată complet de alte molecule, este atrasă în mod egal în toate direcțiile (fig. 90, *a*).

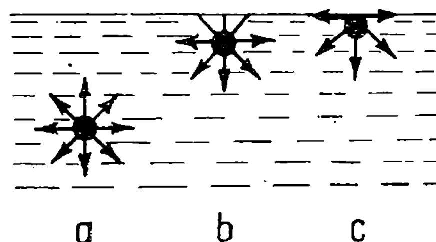


Fig. 90. Repartiția forțelor de atracție într-un lichid.

Dacă molecula se găsește însă în apropierea suprafeței sau chiar la suprafața lichidului (fig. 90, *b*,*c*), forțele de atracție nu se mai compensează, deoarece rezultă o forță îndreptată spre interior.

Pentru ca molecula să se ridice la suprafața lichidului și apoi să se transforme în

vapori, ea trebuie să învingă forțele de atracție ale celorlalte molecule din lichid. Aceste forțe sînt relativ mari, întrucît moleculele sînt mai puternic atrase în stare lichidă decît în stare de vapori. Pentru a învinge asemenea forțe de atracție trebuie dat lichidului energie în formă de căldură. Aceasta reprezintă căldura (latentă) de vaporizare a lichidului.

Cînd moleculele au învins forțele de atracție din interiorul lichidului și au intrat în spațiul de gaze, ele se comportă ca molecule de gaze; astfel ele se pot ciocni de pereții vasului în care s-ar găsi, exercitînd o presiune, numită *presiune de vapori*. În mișcarea lor neregulată se pot lovi și de suprafața lichidului, cînd își pot pierde din energie și să fie reținute de alte molecule din lichid. În modul acesta, cu timpul, într-un spațiu închis se stabilește un echilibru dinamic, adică numărul de molecule desprinse din lichid este egal, în unitatea de timp, cu numărul de molecule reținute. Această stare de echilibru corespunde unei anumite presiuni de vapori, numită *presiunea de saturație*, iar vaporii se numesc *vapori saturanți*.

Presiunea de vapori se poate măsura prin diferite metode. Una din acestea (metoda statică) folosește un tub barometric cu mercur (fig. 91, *a*) în care se introduce o picătură de lichid, de exemplu de apă; apa se evaporă în vidul barometric, iar nivelul mercurului coboară (fig. 91, *b*). Continuîndu-se introducerea picăturilor de apă în tub, se constată că la un moment dat apa nu se mai evaporă și nivelul nu mai scade; se formează o picătură de apă pe suprafața mercurului (fig. 91, *c*). Diferența între nivelul inițial

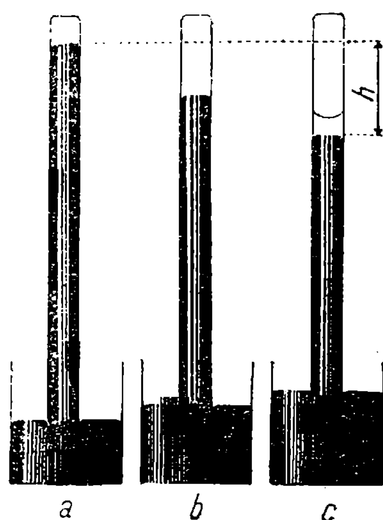


Fig. 91. Demonstrarea presiunii de vapori.

Tabela 17

Presiunile de vapori ale unor lichide (în mm Hg) la diferite temperaturi

Temperatura °C	Apă	Alcool etilic	Acetonă	Benzen
0	4,58	12,2	67,3	26,5
20	17,53	43,9	184,8	74,7
40	55,32	135,3	421,5	182,7
60	149,40	352,7	860,6	391,7
80	355,10	812,6	—	757,6
100	760,00	—	—	—

și nivelul final al mercurului indică presiunea de vapori a apei. Această presiune este maximă în cazul vaporilor saturanți, adică în momentul cînd în prezența vaporilor există și lichid. Ea se numește *presiunea de saturație* sau *tensiunea de vapori*. Vaporii a căror presiune este mai mică decît presiunea de saturație se numesc *vapori nesaturanți*.

În modul acesta se demonstrează că un lichid emite vapori şi la o temperatură mai mică decît punctul lui de fierbere.

Presiunea de vapori a unui lichid este independentă de volumul vasului în care se află; ea depinde de natura lichidului şi de temperatură, şi anume creşte cu ridicarea temperaturii (tabela 17).

Se observă că, în cazul apei, presiunea de vapori la 100°C este de 760 mm Hg, adică 1 At. Temperatura la care presiunea de vapori a unui lichid este egală cu presiunea atmosferică (sau, în general, cu presiunea care există deasupra suprafeţei lichidului) reprezintă punctul de fierbere al lichidului respectiv.

Aşa se explică de ce la munte, unde presiunea atmosferică este mai mică decît 760 mm Hg, apa fierbe sub 100°C sau de ce, pentru a scădea temperatura de fierbere a unor lichide, acestea se fierb în vase închise din care s-a scos aerul (vid). De aceea, substanţele care se descompun la temperaturi mai joase decît punctul lor de fierbere sînt distilate la o presiune redusă (distilare în vid). În modul acesta punctul de fierbere este micşorat în funcţie de presiunea ambiantă şi substanţa nu se mai distruge. Astfel, glicerina, care la presiunea obişnuită fierbe la 290°C, dar se descompune, trebuie distilată la o presiune redusă (de exemplu la 12 mm Hg glicerina fierbe la 170°C). De asemenea, unele produse petroliere se obţin prin distilare sub vid pentru a nu se descompune la punctele lor de fierbere.

Presiune de vapori au şi substanţele în stare solidă; astfel la 0°C presiunea de vapori a gheţii este 4,58 mm Hg, fiind egală cu presiunea de vapori a apei la aceeaşi temperatură.

Presiunea de vapori a soluţiilor. Cînd o substanţă nevolatilă este dizolvată într-un dizolvant, presiunea de vapori a soluţiei rezultate este mai mică decît aceea a dizolvantului pur, la aceeaşi temperatură.

Pentru a demonstra aceasta se iau trei tuburi barometrice: primul se lasă ca atare, pentru a se cunoaşte presiunea barometrică, în al doilea tub se introduce puţin eter pînă ce se formează prima picătură de lichid deasupra mercurului; în al treilea tub se introduce o soluţie eterică de acid salicilic, tot pînă la formarea primei picături de lichid deasupra mercurului. Cercetîndu-se nivelul mercurului din tuburile barometrice se constată că nivelul în al treilea tub este mai coborît decît cel din primul tub barometric, dar mai ridicat decît cel din al doilea tub. Diferenţa de nivel dintre al doilea şi al treilea tub barometric indică diferenţa dintre presiunea de vapori a dizolvantului pur (eter) şi a soluţiei (eter + acid salicilic).

Dacă se notează cu p_0 presiunea de vapori a dizolvantului pur, iar cu p, aceea a soluţiei, la aceeaşi temperatură, atunci diferenţa $p_0 - p$ este scăderea presiunii de vapori; raportul $(p_0 - p)/p_0$, notat şi $\Delta p/p_0$, se numeşte *scăderea relativă a presiunii de vapori.*

Conform legii lui Raoult (1877), scăderea relativă a presiunii de vapori a unei soluţii diluate este egală cu raportul între numărul de moli de substanţă dizolvată şi numărul total de moli existenţi în soluţie (adică cu fracţia molară a substanţei dizolvate în soluţie).

Dacă se notează cu n_1 numărul de moli de dizolvant și cu n_2 numărul de moli de substanță dizolvată, legea lui Raoult se formulează astfel:

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{n_2}{n_1 + n_2}.$$

De multe ori, legea lui Raoult se exprimă și sub altă formă. Notînd cu x_1 fracția molară a dizolvantului și cu x_2 fracția molară a substanței dizolvate ($x_1 + x_2 = 1$), scăderea relativă a presiunii de vapori:

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = x_2$$

se mai poate scrie:

$$\frac{p}{p_0} = 1 - x_2 = x_1,$$

adică:

$$p = x_1 p_0$$

ceea ce înseamnă că presiunea de vapori a unui dizolvant într-o soluție este direct proporțională cu fracția lui molară.

Soluțiile care se supun exact legii lui Raoult, la toate concentrațiile și la toate temperaturile, se numesc *soluții ideale*.

Foarte puține soluții au însă comportare ideală, din care cauză există abateri de la legea lui Raoult. Pentru soluțiile diluate, aceste abateri sînt mici și în mod obișnuit pot fi neglijate.

Cu ajutorul relației lui Raoult se pot calcula:

— presiunea de vapori a unei soluții cînd i se cunoaște concentrația, cum și presiunea de vapori a dizolvantului pur;

— masa moleculară a substanței dizolvate cînd se cunoaște presiunea de vapori a soluției și a dizolvantului pur, concentrația soluției, cum și masa moleculară a dizolvantului. Astfel, dacă în relația lui Raoult se înlocuiesc valorile lui n_1 și n_2:

$$n_1 = \frac{m_1}{M_1} \quad \text{și} \quad n_2 = \frac{m_2}{M_2},$$

unde m_1 reprezintă masa dizolvantului, de masă moleculară M_1, și m_2 — masa substanței dizolvate, de masă moleculară M_2, rezultă:

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{\frac{m_1}{M_1}}{\frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2}}.$$

În cazul soluțiilor diluate, unde n_2 poate fi neglijat, relația devine:

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{m_2}{M_2} \cdot \frac{M_1}{m_1},$$

de unde:

$$M_2 = \frac{m_2 M_1 p_0}{m_1 (p_0 - p)}.$$

Exemplul 1. Care este presiunea de vapori a unei soluții 10% de uree, $CO(NH_2)_2$, la 100°C?
R e z o l v a r e. Se calculează numărul de moli de dizolvant și de substanță dizolvată:

$$n_1 = \frac{m_1}{M_1} \quad \text{și} \quad n_2 = \frac{m_2}{M_2}$$

în care: $m_1 = 90$ și $M_1 = 18$ g, iar $m_2 = 10$ g și $M_2 = 60$ g; înlocuind se obține:

$$n_1 = \frac{90}{18} = 5 \text{ mol } H_2O;$$

$$n_2 = \frac{10}{60} = 0{,}16 \text{ mol } CO(NH_2)_2.$$

Presiunea de vapori a apei pure (p_0) la 100°C este 760 mm Hg.
Înlocuind aceste date în formula lui Raoult:

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{n_2}{n_1 + n_2},$$

rezultă:

$$\frac{760 - p}{760} = \frac{0{,}16}{5 + 0{,}16},$$

de unde $p = 735$ mm Hg.

Exemplul 2. Să se calculeze masa moleculară a anilinei, știind că la 30°C presiunea de vapori a soluției care conține 3,09 g anilină în 370 g eter, $(C_2H_5)_2O$, este egală cu 643,6 mm Hg, iar presiunea de vapori a eterului pur, la aceeași temperatură, este 647,9 mm Hg.

R e z o l v a r e. Se aplică formula:

$$M_2 = \frac{m_2 M_1 p_0}{m_1 (p_0 - p)},$$

în care: $m_2 = 3{,}09$ g; $M_1 = 74$; $p = 643{,}6$ mm Hg; $m_1 = 370$ g; $p_0 = 647{,}9$ mm Hg.

De aici rezultă: $$M = \frac{3{,}09 \cdot 74 \cdot 647{,}9}{370\ (647{,}9 - 643{,}6)} \approx 93.$$

Deci anilina are masa moleculară 93.

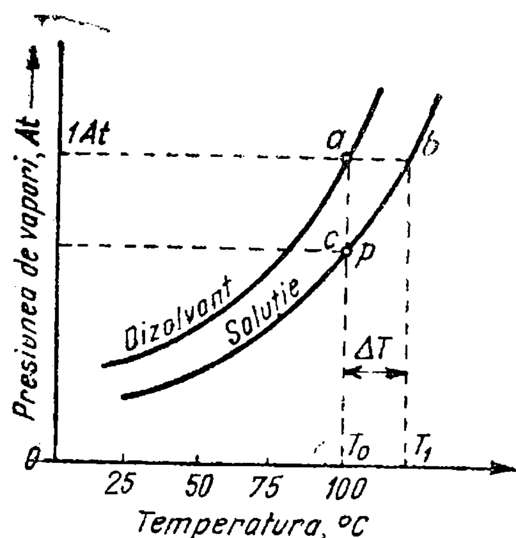


Fig. 92. Ridicarea punctului de fierbere la soluţii.

Ridicarea punctului de fierbere al soluţiilor. O consecinţă a micşorării presiunii de vapori de către o substanţă nevolatilă dizolvată într-un dizolvant este că punctul de fierbere al soluţiei, adică temperatura la care presiunea de vapori devine egală cu 1 At, este mai ridicat decît punctul de fierbere al dizolvantului pur. Din această cauză, soluţiile în apă fierb peste 100°C. În fig. 92 se arată variaţia, în funcţie de temperatură, a presiunii de vapori a apei (dizolvant) şi a unei soluţii apoase. Deoarece presiunea de vapori a unei soluţii este mai mică decît presiunea de vapori a apei pure, curba variaţiei presiunii de vapori a soluţiei se află sub curba presiunii de vapori a apei. Pentru a stabili punctele de fierbere ale apei şi soluţiei, se duce din punctul 1 At de pe ordonată, o paralelă la axa absciselor, care va întretăia curbele apei şi soluţiei. Coborînd din aceste puncte de intersecţie a şi b, perpendiculare pe axa absciselor, se obţin punctele T_0 şi T_1, corespunzătoare punctelor de fierbere ale apei şi soluţiei apoase.

Se observă că punctul de fierbere al soluţiei (T_1) este mai mare decît acel al apei (T_0). Diferenţa între aceste două valori, $\Delta T = T_1 - T_0$, se numeşte *ridicarea punctului de fierbere*. Din diagramă se mai observă că punctul a indică presiunea de vapori p_0 a dizolvantului pur (apa), iar punctul c indică presiunea de vapori p a soluţiei, ambele la temperatura T_0. Deci distanţa ac este echivalentă cu $p_0 - p$. Ţinînd seamă că p_0 reprezintă 1 At, adică o cantitate constantă, rezultă că ac este proporţională cu scăderea relativă a presiunii de vapori, $(p_0 - p)/p_0$.

Curbele presiunii de vapori ale soluţiilor diluate fiind totdeauna paralele în regiunea punctului de fierbere, rezultă că pentru asemenea soluţii, raportul dintre distanţele ab şi ac este constant, adică ridicarea punctului de fierbere ab este proporţională cu scăderea relativă a presiunii de vapori ac.

Pe baza studiului punctelor de fierbere ale diferitelor soluţii, Raoult a observat că:

— *ridicarea punctului de fierbere este proporţională cu cantitatea de substanţă dizolvată într-o cantitate dată de dizolvant (concentraţia)*;

— *cantităţi moleculare egale (echimoleculare) de diferite substanţe dizolvate în cantităţi egale din acelaşi dizolvant produc aceeaşi ridicare a punctului de fierbere.*

Legea lui Raoult privitoare la ridicarea punctului de fierbere al unei soluţii este redată de relaţia:

$$\Delta T = E\,c.$$

unde c reprezintă concentrația soluției, exprimată prin numărul de moli de substanță dizolvată în 1 000 g dizolvant (*molalitate*).

Dacă se notează cu m_2, cantitatea de substanță, de masă moleculară M_2, dizolvată în cantitatea m_1 de dizolvant, de masă moleculară M_1, atunci ridicarea punctului de fierbere este:

$$\Delta T = E \frac{m_2 \cdot 1\,000}{M_2 \cdot m_1}.$$

În această relație E reprezintă ridicarea punctului de fierbere produsă la dizolvarea unui mol dintr-o substanță în 1 000 g dizolvant și se numește *creșterea molală a punctului de fierbere* sau *constanta ebullioscopică*; ea variază cu natura dizolvantului. Astfel, dacă în 1 000 g apă se dizolvă 1 mol dintr-o substanță (de exemplu 342 g zahăr sau 60 g uree), punctul de fierbere al soluției respective nu mai este 100°C, ci 100,516°C. Prin urmare, 0,516 este constanta ebulioscopică a apei. În cazul alcoolului etilic, constanta ebulioscopică este de 1,20; a benzenului 2,57; a cloroformului 3,88.

Coborîrea punctului de solidificare al soluțiilor. O altă consecință a micșorării presiunii de vapori a unui dizolvant este că punctul de solidificare al soluției este mai coborît decît punctul de solidificare al dizolvantului pur.

Relația între punctul de solidificare al dizolvantului pur și cel al soluției se poate observa cu ajutorul curbelor presiunii de vapori (fig. 93), care arată variația, în funcție de temperatură, a presiunii de vapori a unui dizolvant (de exemplu apa), a soluției acestuia, cum si a dizolvantului în stare solidă (de exemplu gheața).

Punctul a reprezintă punctul de solidificare al dizolvantului la temperatura T_0; punctul b este punctul de solidificare al soluției la temperatura T_1 (soluția fiind în echilibru cu dizolvantul solid, adică avînd aceeași presiune de vapori).

Se observă că punctul de solidificare al soluției este mai coborît decît cel al dizolvantului pur; diferența între cele două valori $\Delta T = T_0 - T_1$ reprezintă *coborîrea punctului de solidificare*.

Cum distanța ac este echivalentă cu $p_0 - p$ la punctul de solidificare al dizolvantului, cînd p_0 este constant, rezultă că distanța ac este proporțională cu scăderea relativă a presiunii de vapori, $(p_0 - p)/p_0$.

Curbele presiunii de vapori pentru soluții diluate fiind paralele în vecinătatea punctului de solidificare, rezultă că raportul dintre distanțele ac și bc este constant. Deci pentru asemenea soluții coborîrea punctului

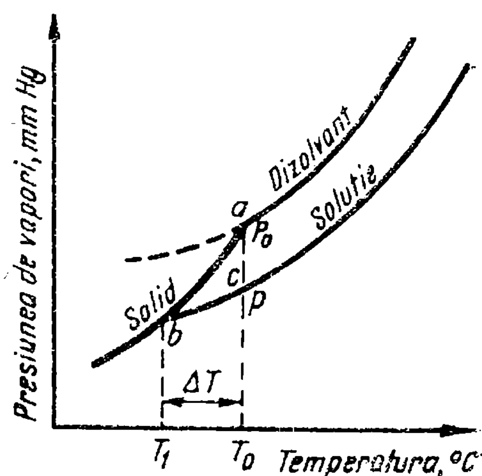


Fig. 93. Coborîrea punctului de solidificare la soluții.

de solidificare este proporţională cu micşorarea relativă a presiunii de vapori. Legea lui Raoult arată că :

— *coborîrea punctului de solidificare este proporţională cu cantitatea de substanţă dizolvată într-o cantitate dată de dizolvant* (*concentraţia*) ;

— *cantităţi moleculare egale* (*echimoleculare*) *de diferite substanţe dizolvate în cantităţi egale din acelaşi dizolvant produc aceeaşi coborîre a punctului de solidificare.*

Legea lui Raoult privitoare la coborîrea punctului de solidificare al unei soluţii se exprimă prin relaţia :

$$\Delta T = Kc$$

respectiv :

$$\Delta T = K \frac{m_2 \cdot 1\,000}{M \cdot m_1},$$

în care K reprezintă coborîrea punctului de solidificare al unei soluţii produsă prin dizolvarea unui mol dintr-o substanţă în 1 000 g dizolvant. Constanta K se numeşte *coborîrea molală a punctului de solidificare* sau *constanta crioscopică* ; ea nu variază cu natura substanţei dizolvate, ci numai cu natura dizolvantului. De exemplu, dacă în 1 000 g apă se dizolvă 1 mol al unei substanţe, punctul de solidificare al apei nu mai este 0°C ci — 1,86°C. Prin urmare, 1,86 este constanta crioscopică a apei. În cazul benzenului, constanta crioscopică este 5,12, iar în cazul cloroformului, 4,90.

Stricta proporţionalitate între molalitate şi ridicarea punctului de fierbere, respectiv coborîrea punctului de solidificare, există numai la soluţii extrem de diluate; totuşi există o proporţionalitate aproximativă şi la soluţii de concentraţii mai moderate.

Cu ajutorul legilor privitoare la ebulioscopie şi crioscopie se pot calcula :

— punctul de fierbere, respectiv de solidificare, al unei soluţii de concentraţie cunoscută ;

— masa moleculară a unei substanţe dizolvate, cunoscînd punctul de fierbere sau de solidificare al soluţiilor ei.

(Aceste legi nu sînt valabile pentru soluţiile de acizi, baze şi săruri, adică soluţii de electroliţi, fiind funcţie de numărul de particule. În cazul lor se introduc anumite corecţii.)

Exemplul 1. La ce temperatură fierbe o soluţie 50% de zahăr, $C_{12}H_{22}O_{11}$?

R e z o l v a r e. Se aplică formula :

$$\Delta T = E \frac{m_2 \,.\, 1\,000}{M_2 \,.\, m_1}$$

în care : $E = 0{,}52$; $m_2 = 50$ g zahăr ; $m_1 = 50$ g apă ; $M = 342$ (masa moleculară a zahărului).

Deci:

$$\Delta T = 0{,}52 \frac{50 \cdot 1\,000}{342 \cdot 50} = 1{,}5.$$

Prin urmare, soluţia 50% de zahăr fierbe la 101,5°C.

Exemplul 2. La ce temperatură îngheaţă o soluţie 40% de alcool etilic, C_2H_5OH, în apă?

R e z o l v a r e. Se aplică formula:

$$\Delta T = K \frac{m_2 \cdot 1\,000}{M_2 \cdot m_1}$$

în care $K = 1{,}86$; $m_2 = 40$ g alcool; $m_1 = 60$ g apă; $M_2 = 46$ (masa moleculară a alcoolului)

Deci:

$$\Delta T = 1{,}86 \frac{40 \cdot 1\,000}{46 \cdot 60} = 2{,}7.$$

Prin urmare, soluţia 40% de alcool îngheaţă la − 2,7°C.

Exemplul 3. Prin dizolvarea a 8,2 g cloroform în 400 g eter, punctul de fierbere se ridică cu 0,665°C. Să se calculeze masa moleculară a cloroformului.

R e z o l v a r e. Se aplică formula

$$\Delta T = E \frac{m_2 \cdot 1\,000}{M_2 \cdot m_1},$$

în care . $\Delta T = 0{,}665$°C; $E = 3{,}88$; $m_2 = 8{,}2$ g cloroform; $m_1 = 400$ g eter.

Deci:

$$M_2 = \frac{3{,}88 \cdot 8{,}2 \cdot 1000}{0{,}665 \cdot 400} = 119{,}5$$

Prin urmare, masa moleculară a cloroformului este 119,5.

OSMOZA ŞI PRESIUNEA OSMOTICĂ

Într-un spaţiu închis, de exemplu sub un clopot de sticlă se aşază un vas cu un dizolvant şi un alt vas cu o soluţie în acest dizolvant (fig. 94). Cum o soluţie are totdeauna o presiune de vapori mai mică decît dizolvantul şi cum într-un spaţiu închis nu poate exista decît o singură presiune de vapori, înseamnă că cele două presiuni de vapori trebuie să se egaleze. Presiunea de vapori a dizolvantului, p_0, fiind constantă, trebuie să se modifice presiunea de vapori, p_1, a soluţiei. Aceasta este posibil numai dacă soluţia se diluează, ceea ce înseamnă o condensare a vaporilor de dizolvant şi deci o vaporizare continuă a acestuia. Procesul se termină cînd tot dizolvantul s-a evaporat.

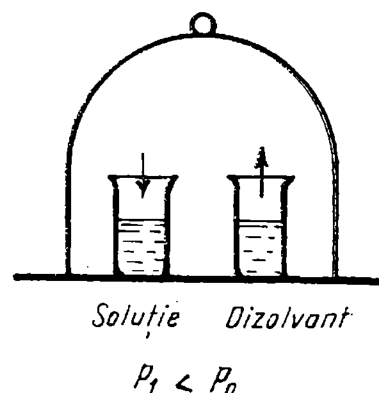


Fig. 94. Tendinţa de egalare a presiunii de vapori.

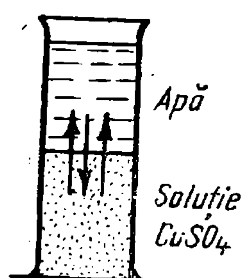


Fig. 95. Explicarea difuziunii.

O asemenea tendinţă de „diluare" a soluţiei se observă şi dacă de exemplu, peste o soluţie de sulfat de cupru dintr-un cilindru se adaugă un strat de apă (cu atenţie ca cele două straturi să nu se amestece) (fig. 95). Cele două lichide vor căuta să-şi egaleze concentraţia : moleculele de apă migrează în soluţia de sulfat de cupru, iar ionii de cupru şi de sulfat migrează spre apa pură învingînd chiar gravitaţia. Procesul se termină cînd tot lichidul din cilindru are aceeaşi concentraţie.

Amestecarea reciprocă care se produce spontan între două substanţe învecinate se numeşte difuziune.

Difuziunea nu este o migrare într-o singură direcţie. Deşi, datorită agitaţiei termice, migrarea moleculelor se face dezordonat în toate direcţiile, în partea inferioară a soluţiei existînd mai multe molecule dizolvate, în unitate de timp vor migra mai multe molecule spre partea superioară decît în sens invers, de la soluţia diluată care se formează spre soluţia mai concentrată. Cu timpul însă, diferenţele de concentraţie dispar şi tot lichidul devine omogen.

Amestecarea reciprocă prin difuziune a două lichide poate fi împiedicată separînd lichidele printr-un perete care permite trecerea numai a unui singur lichid, adică o membrană semipermeabilă (fig. 96).

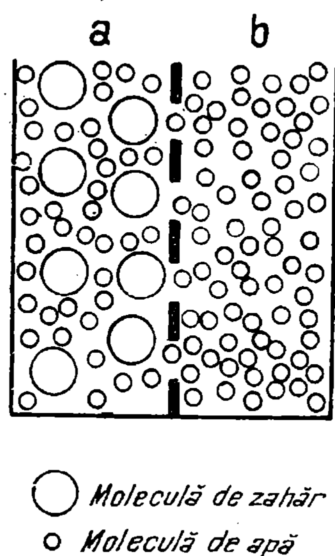


Fig. 96. Schema procesului de osmoză :
a — soluţie de zahăr în apă; *b* — apă.

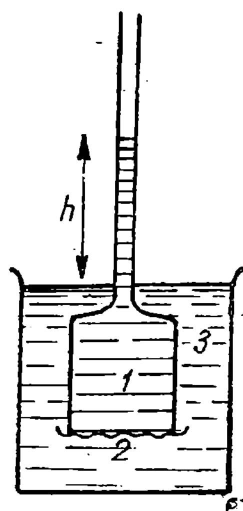


Fig. 97. Celulă osmotică :
1 — soluţia din osmometru; *2* — membrană semipermeabilă; *3* — apă.

În acest scop se poate folosi un dispozitiv alcătuit dintr-un vas cilindric de sticlă închis la partea inferioară cu o membrană animală, iar la partea superioară legat etanş cu un tub de sticlă (fig. 97).

Acest dispozitiv, numit *celulă osmotică* (sau *osmometru*), se umple cu o soluţie, de exemplu de zahăr, şi se introduce într-un vas cu apă. Tendinţa celor două lichide de a se omogeniza este în acest caz posibilă numai într-o singură direcţie. Datorită dimensiunilor foarte mici ale porilor membranei animale, numai moleculele de apă o pot străbate. În modul acesta, soluţia din celulă se va dilua şi nivelul ei (h) va creşte în tubul de sticlă; este fenomenul *de osmoză.*

Prin osmoză se înţelege trecerea de la sine a unui dizolvant într-o soluţie a acelui dizolvant (sau de la o soluţie mai diluată la una mai concentrată) cînd cele două lichide sînt separate între ele printr-o membrană semipermeabilă.

Creşterea nivelului de lichid în tubul celulei osmotice se opreşte cînd presiunea hidrostatică h produsă este suficient de mare să oprească pătrunderea mai departe a apei prin membrana semipermeabilă. Rezultă deci, că datorită osmozei, în soluţie ia naştere o presiune care se opune tendinţei dizolvantului să treacă prin membrana semipermeabilă în soluţie. Această presiune se numeşte *presiune osmotică şi poate fi definită ca presiunea care trebuie aplicată unei soluţii ca să oprească pătrunderea în soluţie a dizolvantului, cînd cele două lichide sînt separate printr-o membrană semipermeabilă.*

Presiunea osmotică poate fi măsurată după înălţimea coloanei de lichid formate în celula osmotică.

Legile presiunii osmotice. Presiunea osmotică a unei soluţii depinde de concentraţie şi de temperatură.

La o anumită temperatură, presiunea osmotică este direct proporţională cu concentraţia soluţiei :

$$\pi = k_1 c;$$

în care :

π este presiunea osmotică, în At;
c — concentraţia soluţiei, în g/l soluţie;
k_1 — o constantă.

Această lege a presiunii osmotiee este analogă legii lui Boyle-Mariotte pentru gaze :

$$pV = \text{const},$$

în care volumul V este înlocuit cu $\frac{1}{c}$.

La o anumită concentraţie, presiunea osmotică este direct proporţională cu temperatura absolută a soluţiei :

$$\pi = k_2 T.$$

în care : T este temperatura absolută, în °K ; k_2 — o constantă.

Această lege a presiunii osmotice este analogă legii lui Gay-Lussac pentru gaze :

$$\frac{p}{T} = \text{const.}$$

Din cele două legi ale presiunii osmotice, *van't Hoff* a formulat (1877) ecuaţia generală a presiuni osmotice:

$$\pi = cRT,$$

în care:
c este concentraţia soluţiei, în moli substanţă dizolvată într-un litru soluţie; R — o constantă caracteristică substanţei dizolvate şi a cărei valoare numerică este identică cu valoarea constantei gazelor; T — temperatura soluţiei, în °K.

Această expresie este analogă cu ecuaţia de stare a gazelor:

$$pV = RT,$$

în care V este înlocuit cu $\frac{1}{c}$.

Ecuaţia lui van't Hoff arată că, la un acelaşi volum şi o aceeaşi temperatură, valoarea presiunii osmotice depinde numai de numărul de molecule dizolvate şi nu de natura substanţei dizolvate sau a dizolvantului. Prin urmare, *la aceeaşi temperatură, diferite soluţii care au acelaşi număr de molecule de substanţe dizolvate în volume egale de dizolvant* (aceleaşi concentraţii molare) *au todeauna aceeaşi presiune osmotică.* De exemplu, o soluţie care conţine 342 g zahăr (1 mol) în 10 l apă are aceeaşi presiune osmotică cu o soluţie care conţine 74 g acetat de metil (1 mol) în 10 l apă.

Soluţiile cu aceeaşi presiune osmotică se numesc *izotonice.*

Van't Hoff a enunţat următoarea lege a presiunii osmotice: *presiunea osmotică a unei soluţii diluate este egală cu presiunea pe care ar exercita-o substanţa dizolvată, dacă ar fi în stare gazoasă, la aceeaşi temperatură şi ocupînd acelaşi volum ca soluţia.*

Această lege este valabilă numai pentru soluţii ideale; soluţiile diluate o urmează cu aproximaţie.

Soluţiile de electroliţi, cum sînt acizii, bazele şi sărurile, oricare ar fi concentraţia lor, nu se supun legii lui van't Hoff, deoarece prin disociere dau un număr mai mare de particule decît numărul moleculelor lor. La aceste substanţe, valoarea presiunilor osmotice este întotdeauna mai mare decît valoarea calculată.

Cunoscînd valoarea presiunii osmotice a unei soluţii, cum şi concentraţia acesteia, se poate determina masa moleculară a substanţei dizolvate.

Exemplu. Să se determine masa moleculară a zahărului, ştiind că o soluţie de zahăr cu concentraţia de 10 g/l are la 0°C o presiune osmotică de 0,65 At.

R e z o l v a r e. Se aplică ecuaţia lui van't Hoff:

$$\pi = cRT,$$

în care: $\pi = 0{,}65$ At; $R = 0{,}082$ l·At/grd; $T = 273$°K; $c = 10$ g/l $= \frac{10}{x}$ mol/l, unde x reprezintă masa moleculară a zahărului.

Prin urmare:

$$0{,}65 = \frac{10}{x} 0{,}082 \cdot 273, \text{ de unde: } x = 342.$$

Această metodă s-a dovedit foarte utilă pentru substanțe cu mase moleculare mari. Așa s-a stabilit pentru prima dată masa moleculară a hemoglobinei.

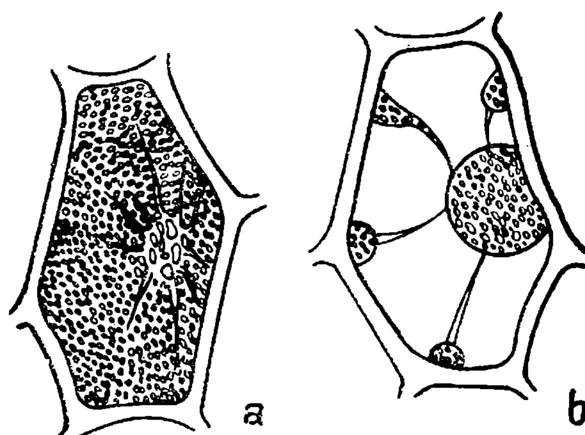


Fig. 98. Fenomene osmotice într-o celulă: *a* – celula în stare normală; *b* – celula introdusă într-o soluție cu presiune osmotică mare.

Importanța difuziunii și presiunii osmotice. Difuziunea și presiunea osmotică au un rol important în viața plantelor și animalelor. Pereții celulelor vegetale și animale sînt constituite din membrane semipermeabile și funcționează ca adevărate osmometre (fig. 98,*a*). Introducînd celula într-o soluție a cărei presiune osmotică este mai mare decît a sucului celulei, adică într-o soluție *hipertonică*, se observă cum celula se contractă și în urmă se zbîrcește (fig. 98, *b*). Acest fenomen, numit *plasmoliză*, este datorit difuziunii apei din interiorul celulei prin membrana semipermeabilă. Încercînd soluții de diferite concentrații, se poate determina concentrația pentru care plasmoliza încetează de a mai avea loc. Aceasta înseamnă că soluția respectivă este izotonică cu sucul celular (așa s-a măsurat presiunea osmotică din celulele vegetale).

Dacă o celulă este însă introdusă într-o soluție mai diluată decît sucul celular, adică într-o soluție *hipotonică*, sau chiar în apă, celula se umflă și poate crăpa, datorită apei care pătrunde din afară, prin membrana semipermeabilă, în celulă. Acest fenomen, numit *turgescență*, este folosit în tehnică, de exemplu pentru extraegrea zahărului din sfeclă. Sfecla tăiată mărunt este introdusă în vase cu apă (difuzoare). Datorită presiunii osmotice, celulele din sfeclă crapă și zahărul difuzează în apă, de unde se extrage apoi prin diferite procedee.

În mod similar se comportă celulele țesutului animal. Cînd globulele roșii ale sîngelui sînt introduse în apă curată sau într-o soluție ce conține mai puțin decît 0,86% NaCl (care deci nu este izotonică cu lichidul sîngelui ce conține globulele roșii, adică plasma sanguină), ele se umflă și pot crăpa din cauza presiunii osmotice provocată de pătrunderea apei în ele. Dacă globulele roșii sînt însă introduse într-o soluție mai concentrată decît 0,86% NaCl, atunci ele se contractă și se zbîrcesc, deoarece conținutul lor trece în soluția mai concentrată. Din această cauză, la pierderi de sînge se introduce în organism o soluție de 0,86% NaCl (așa-numitul *ser fiziologic*). La animalele marine presiunea osmotică a lichidelor din organism este mai mare.

EXERCIŢII

1. Să se determine căldura de dizolvare a clorurii de amoniu, ştiind că la dizolvarea a 10 g NH_4Cl în 230 g apă, temperatura acesteia scade cu 3°C. (Se consideră căldura specifică a soluţiei egală cu 1.)

R : 3,85 kcal/mol.

2. Să se calculeze căldura de dizolvare a hidroxidului de sodiu în apă, ştiind că la dizolvarea a 10 g NaOH în 250 g apă, temperatura creşte cu 95°C. (Căldura specifică a soluţiei se consideră egală cu 1.)

R : 9,88 kcal/mol.

3. Cîte grame de azotat de potasiu sînt necesare pentru prepararea a 5 l soluţie 10%?

R : 50 g.

4. Cîte grame de hidroxid de sodiu sînt necesare pentru prepararea a 2 l soluţie 10%, ştiind că o asemenea soluţie are densitatea 1,115?

R : 223 g.

5. Să se calculeze cantitatea de sulfat de cupru, $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$, în grame, necesară pentru prepararea a 1 kg soluţie 5% (calculată în sare anhidră).

R : 78 g.

6. Ce cantitate de carbonat de sodiu, $Na_2CO_3 \cdot 10\,H_2O$, este necesară pentru prepararea unui litru de soluţie 0,1 m şi a unui litru de soluţie 0,1 n?

R : 28,6 g; 14,3 g.

7. Să se determine volumul de acid sulfuric 96% (densitate 1,84) necesar pentru prepararea a 0,5 l soluţie 0,5 n.

R : 6,9 ml.

8. Cîţi ml acid sulfuric 10% (densitate 1,07) sînt necesari pentru neutralizarea unei soluţii care conţine 4 g NaOH?

R : 45,8 ml.

9. La 400 ml apă s-au adăugat 100 ml acid sulfuric 96% (densitate 1,84). Să se determine concentraţia procentuală, molaritatea şi normalitatea soluţiei obţinute, ştiind că densitatea ei este 1,225.

R : 30,25%; 3,78 m; 7,55 n.

10. Să se calculeze repartiţia alcoolului etilic între apă şi eter etilic, dacă coeficientul de repartiţie este 0,61. Cantitatea de apă este 0,55 l, cantitatea de eter este 0,33 l, iar greutatea totală de alcool etilic este 22,5 g.

R : 11,01 g alcool etilic în apă şi 11,49 g alcool etilic în eter etilic.

11. Care este scăderea presiunii de vapori a soluţiei, care se produce la dizolvarea a 4,5 g glucoză în 100 g apă la 20°C? (Presiunea de vapori a apei la 20°C este 17,54 mm Hg.)

R : 0,08 mm Hg.

12. Să se calculeze masa moleculară a unei substanţe, ştiind că la 70°C presiunea de vapori a unei soluţii care conţine 12 g substanţă dizolvată în 270 g apă este 230,66 mm Hg, iar presiunea de vapori a apei, la aceeaşi temperatură, este 233,8 mm Hg.

R : 60.

13. Prin dizolvarea a 24 g substanţă în 500 g apă se obţine o soluţie care fierbe la 100,26°C. Care este masa moleculară a substanţei dizolvate?

R : 343.

14. Prin dizolvarea a 82 g substanţă în 500 g apă se obţine o soluţie care îngheaţă la −1,86°C. Care este masa moleculară a substanţei?

R : 164.

15. Să se determine masa moleculară a unei substanţe, ştiind că o soluţie care conţine 3,75 g din substanţa respectivă la litru are presiunea osmotică de 2,8 At la 0°C.

R : 30.

17

NOȚIUNI DE ELECTROCHIMIE

DISOCIAȚIA ELECTROLITICĂ

Electroliți și neelectroliți. Soluțiile de acizi, baze și săruri au presiuni osmotice reale mai mari decît cele calculate după relația lui van't Hoff în forma ei generală:

$$\pi V = RT.$$

De aceea, în ecuația presiunii osmotice s-a introdus un factor de corecția i (numit *factorul lui van't Hoff*), care reprezintă raportul între presiunea osmotică observată și presiunea osmotică calculată:

$$i = \pi_{obs}/\pi_{calc},$$

așa încît expresia presiunii osmotice a unei soluții este:

$$\pi V = iRT.$$

În cazul soluțiilor de zahăr, uree etc., a căror presiune osmotică reală este identică cu cea calculată, i este egal cu 1. În cazul soluțiilor diferiților acizi, baze și săruri, valoarea lui i este însă mai mare decît 1; ea diferă după natura soluției și crește cu diluția. Astfel, pentru o soluție diluată de clorură de sodiu, valoarea lui i este aproximativ 2, pentru o soluție diluată de sulfat de sodiu, aproximativ 3 etc., ceea ce înseamnă că aceste soluții au presiunea osmotică de două ori, respectiv de trei ori, mai mare decît aceea calculată.

Se știe, însă, că presiunea osmotică depinde de numărul de particule existente în unitatea de volum a soluției și nu de masa acestor particule. Deoarece soluțiile de acizi, baze și săruri prezintă valori mai mari ale presiunii osmotice, înseamnă că ele trebuie să conțină un număr de particule cu mult mai mare decît numărul de molecule dizolvate, adică, în soluție, moleculele substanței dizolvate sînt desfăcute în mai multe particule mai mici. Aceste particule nu sînt însă atomii componenți ai moleculelor, întrucît nu manifestă aceleași proprietăți.

Substanțele ale căror soluții au presiunea osmotică mai mare decît aceea calculată după legea lui van't Hoff (iar punctele de fierbere mai ridicate și cele de solidificare mai scăzute celor corespunzătoare legii lui Raoult) *se numesc electroliți.* Soluțiile de electroliți conduc curentul electric. Acizii, bazele și sărurile sînt electroliți.

Substanțele ale căror soluții au presiunea osmotică corespunzătoare legii lui van't Hoff (și punctele de fierbere și de solidificare corespunzătoare legii lui Raoult) *se numesc neelectroliți.* Soluțiile neelectroliților nu conduc curentul electric. Majoritatea substanțelor organice sînt neelectroliți.

Teoria disociației electrolitice. Explicația comportării deosebite a electroliților dizolvați în apă a fost dată de *S. Arrhenius* (1887). El a arătat că un electrolit dizolvat în apă se scindează în momentul dizolvării, adică disociază spontan în ioni cu sarcină electrică pozitivă sau negativă. (Înainte de Arrhenius se credea că disocierea se produce numai sub influența curentului electric.)

Scindarea, într-un dizolvant, a unei combinații chimice în ioni se numește disociație electrolitică.

Disociația electrolitică este un proces reversibil care se stabilește concomitent cu dizolvarea. Ea reprezintă un echilibru între substanța care disociază și ionii rezultați prin disociație.

Dacă o sare se dizolvă în apă, componenta metalică formează ionii încărcați pozitiv, iar radicalul acid formează ionii încărcați negativ; de exemplu:



$$NaCl \rightleftarrows Na^+ + Cl^-$$

Dacă un acid se dizolvă în apă, ionii de hidrogen sînt încărcați pozitiv, iar radicalii acizi, încărcați negativ; de exemplu:



$$H_2SO_4 \rightleftarrows 2H^+ + SO_4^{2-}$$

Dacă o bază se dizolvă în apă, componentul metalic formează ioni încărcați pozitiv, iar grupele — OH, ioni încărcați negativ; de exemplu:



$$NaOH \rightleftarrows Na^+ + OH^-$$

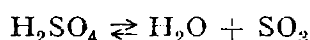
Prin urmare, ionii pot fi formați fie dintr-un singur atom, fie din mai mulți atomi (radicali).

Trebuie să se facă o deosebire între disociația electrolitică și disociația termică. Disociația electrolitică are loc spontan la dizolvare și produsele ei sînt ioni; disociația termică se produce în timp la încălzire și produsele ei sînt molecule neutre. De exemplu, pe cînd prin disociația electrolitică a acidului sulfuric rezultă ionii H^+ și SO_4^{2-}:



$$H_2SO_4 \rightleftarrows 2H^+ + SO_4^{2-}$$

prin disociația termică rezultă apă și trioxid de sulf:



$$H_2SO_4 \rightleftarrows H_2O + SO_3$$

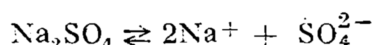
Ionii în soluție au proprietăți diferite de ale atomilor sau moleculelor respective. Astfel, ionii de sodiu nu descompun apa ca sodiul metalic și ionii de clor nu au culoarea galben-verzuie și mirosul clorului gazos; de asemenea, ionii de hidrogen există numai în soluție, pe cînd hidrogenul este un gaz foarte puțin solubil în apă; radicalul SO_4 nici nu poate exista în stare liberă, ci numai în soluție, ca ion negativ.

Electroliții în soluții pot disocia în doi sau mai mulți ioni. Astfel, bromura de sodiu disociază în doi ioni:



$$NaBr \rightleftarrows Na^+ + Br^-$$

sulfatul de sodiu disociază în trei ioni:



$$Na_2SO_4 \rightleftarrows 2Na^+ + SO_4^{2-}$$

fosfatul trisodic disociază în patru ioni:



$$Na_3PO_4 \rightleftarrows 3Na^+ + PO_4^{3-}$$

Soluțiile de electroliți luate în ansamblu sînt neutre; aceasta înseamnă că numărul sarcinilor purtate de ionii pozitivi trebuie să fie egal cu numărul sarcinilor purtate de ionii negativi. Astfel, în cazul bromurii de sodiu, sarcinile ionilor de brom sînt cantitativ egale cu sarcinile ionilor de sodiu; în cazul sulfatului de sodiu, sarcinile celor doi ioni de sodiu sînt egale cu sarcina ionului radical sulfat etc. Numărul de unități de sarcină electrică este indicat de valența ionului.

Pentru notarea ionilor, respectiv pentru indicarea sarcinii lor, se folosesc semnele + și — așezate sus, în dreapta simbolului, de exemplu: H^+, Na^+, Ca^{2+}, Cl^-, Br^-, NO_3^-, SO_4^{2-}.

Întrucît în soluția apoasă ionii se găsesc hidratați, adică înconjurați de molecule polare de apă (v. ,,Hidratarea ionilor“), pentru a-i deosebi de ionii nehidratați, ei ar trebui să fie notați în mod diferit. În literatură se obișnuiește uneori, pentru ionii hidratați, notarea cu puncte și virgule, de exemplu: $H^{\cdot}$ $Na^{\cdot}$ $Ca^{\cdot\cdot}$, Cl', NO_3', SO_4''. (În această carte se folosește notația cu semnele + și —.)

Prezența ionilor liberi în soluție explică proprietatea soluțiilor de electroliți de a conduce curentul electric, ținînd seamă că transportul electricității se face prin intermediul ionilor sau al electronilor. Formarea ionilor liberi explică și comportarea, în aparență deosebită, a soluțiilor de electroliți în ceea ce privește micșorarea presiunii de vapori, ridicarea punctului de fierbere, coborîrea punctului de solidificare sau neconcordanța cu valoarea presiunii osmotice calculate. Toate aceste proprietăți, după cum s-a arătat, depind de numărul de particule prezente în soluție. Faptul că, de exemplu, clorura de sodiu este formată din doi ioni, sau sulfatul de sodiu din trei ioni, explică de ce factorul lui van't Hoff se apropie de valoarea doi, respectiv trei, în cazul soluțiilor acestor săruri.

Fapte experimentale au arătat că factorul van't Hoff pentru o soluție de clorură de sodiu tinde la valoarea 2,0 la o diluție foarte mare

(*diluție infinită*); pentru soluții mai concentrate, valoarea lui este mai mică (de exemplu pentru o soluție 0,1 m, el are valoarea 1,87). Tot așa, pentru sulfatul de potasiu, cu valoarea limită 3,0 pentru *i*, în soluții concentrate valoarea acestui factor este mai mică (de exemplu, pentru o soluție 0,1 m, *i* are valoare 2,32). Asemenea abateri de la valoarea limită a factorului *i* cresc cu concentrația; ele sînt cu atît mai mari, cu cît valența ionilor substanței dizolvate este mai mare.

Dacă fiecare moleculă din soluție ar fi complet disociată în ioni, ar trebui ca factorul lui van't Hoff pentru soluția respectivă să aibă valoarea lui limită. Abaterile de la aceste valori manifestate de *i* nu se datoresc unei disociații incomplete, cum s-ar putea crede la prima vedere, ci se atribuie atracțiilor electrostatice între ionii cu semn opus din soluție (v. „Activitatea ionilor").

Gradul de disociere. La mulți electroliți (v. „Electroliți slabi"), disociația electrolitică este o reacție reversibilă. Există un raport între cantitatea de substanță disociată în ioni liberi și cantitatea totală de substanță din soluție. *Fracțiunea de substanță dizolvată care este disociată în ioni liberi ce pot conduce curentul electric reprezintă gradul de disociere electrolitică a substanței respective, la o concentrație dată.* El se notează cu α. De exemplu, dacă într-o soluție de acid fosforic, din 100 molecule H_3PO_4 sînt disociate în ioni liberi 28 molecule, înseamnă că gradul de disociere este 0,28.

Gradul de disociere depinde de concentrația soluției. El crește cu diluția soluției.

După gradul de disociere în soluție apoasă, electroliții se împart în: *electroliți slabi*, care disociază puțin, și *electroliți tari*, care disociază aproape complet. Între aceste două categorii nu se poate trage însă o linie de separare, deoarece există electroliți care manifestă comportare intermediară, ca de exemplu sărurile metalelor de tranziție, cum ar fi sulfații de mangan, de nichel, de fier, de cupru.

În tabela 18 se indică exemple de grade de disociere aparentă ale unor electroliți tari și slabi, determinate în soluție 0,1 n.

Tabela 18

Electrolitul	α	*Electrolitul*	α
Acid clorhidric	0,92	Hidroxid de sodiu	0.91
Acid azotic	0,92	Hidroxid de potasiu	0,91
Acid sulfuric	0,61	Hidroxid de amoniu	0,013
Acid fosforic	0,28	Clorură de sodiu	0,85
Acid acetic	0,013	Acetat de sodiu	0,80
Acid carbonic	0,017	Sulfat de zinc	0,40
Acid sulfhidric	0,0007	Clorură mercurică	$< 0{,}01$

Prin compararea comportării unor acizi poate fi demonstrată diferența de tărie între unii acizi: acidul clorhidric sau acidul azotic (ca acizi tari), acidul sulfuric sau acidul fosforic (ca acizi intermediari), acidul

acetic sau acidul carbonic (ca acizi slabi). Tăria unui acid, reprezentînd gradul lui de disociere în soluție, poate fi ilustrată prin viteza de reacție cu metale, cînd se pune hidrogen în libertate.

Ca demonstrație experimentală se introduc în trei flacoane cîte 50 ml soluție de : acid clorhidric, acid sulfuric și acid acetic, care conțin fiecare 1 ion-gram H^+ la litru [1] (soluții normale) și se adaugă cîte 5 g granule de zinc. Flacoanele se astupă cu dopuri străbătute de cîte un tub de sticlă legat de o eprubetă gradată, sau biuretă, umplută cu apă

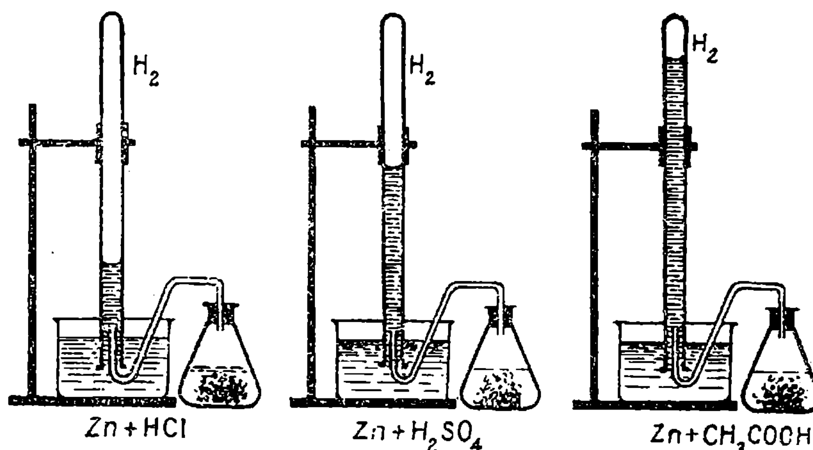


Fig. 99. Dispozitiv pentru ilustrarea tăriei diferiților acizi după viteza de degajare a hidrogenului.

și răsturnată într-un vas cu apă. Observîndu-se după un minut cantitățile de hidrogen colectate în eprubetele gradate (fig. 99) se constată că cea mai mare cantitate de hidrogen este în eprubeta legată de flaconul cu acid clorhidric, mai puțină în aceea legată de flaconul cu acid sulfuric și cantitatea cea mai mică în eprubeta legată de flaconul cu acid acetic.

Explicația este următoarea : în toate cele trei cazuri reacția are loc între zinc și hidrogenul acidului. Zincul, cedînd cei doi electroni, trece în ioni de zinc :

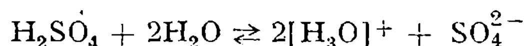


$$Zn - 2e \rightarrow Zn^{2+}$$

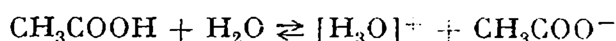
Electronii zincului sînt cedați ionilor de hidrogen (respectiv de hidroniu) proveniți prin disociația acizilor :



$$HCl + H_2O \rightleftarrows [H_3O]^+ + Cl^-$$

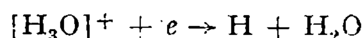


$$H_2SO_4 + 2H_2O \rightleftarrows 2[H_3O]^+ + SO_4^{2-}$$



$$CH_3COOH + H_2O \rightleftarrows [H_3O]^+ + CH_3COO^-$$

care astfel se transformă în atomi :

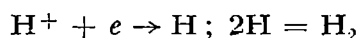


$$[H_3O]^+ + e \rightarrow H + H_2O$$

---

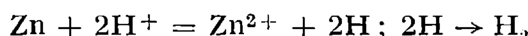
[1]) Ionul-gram este cantitatea, în grame, a unui ion de substanță. De exemplu un ion-gram Na^+ cîntărește 23 g ; un ion-gram SO_4^{2-} cîntărește 96 g ; un ion-gram OH^- cîntărește 17 g.

Reacția se poate scrie și în formă simplificată :



$$H^+ + e \rightarrow H\,;\; 2H = H_2$$

Prin urmare, reacția fundamentală între zinc și acid este :



$$Zn + 2H^+ = Zn^{2+} + 2H\,;\; 2H \rightarrow H_2$$

Cu cît cantitatea de ioni de hidrogen va fi mai mare, cu atît această reacție se va desfășura mai intens. Cum cantitatea de ioni de hidrogen este dată de disociația acidului respectiv, faptul că în același interval de timp s-a degajat mai puțin hidrogen la acidul acetic decît la acidul sulfuric și la acesta mai puțin decît la acidul clorhidric, arată că gradul de disociere nu este același, ci scade în ordinea : $HCl > H_2SO_4 > CH_3COOH$.

Electroliți slabi. Majoritatea acizilor și bazelor organice, cum și cîteva săruri anorganice sînt electroliți slabi. Deoarece electroliții slabi sînt puțin disociați în soluții apoase, înseamnă că în aceste soluții există un număr mic de ioni. Aceștia se influențează reciproc numai în mică măsură ; forțele de atracție care apar între ioni cu sarcini opuse sînt slabe, astfel încît pot fi neglijate. De aceea, soluțiile electroliților slabi pot fi considerate ca soluții diluate ideale.

Constanta de disociere Disociația electrolitică a electroliților slabi fiind o reacție de echilibru între molecule nedisociate și ionii din soluție, ea se poate nota în formă generală :



$$AB \rightleftarrows A^+ + B^-$$

unde A^+ și B^- reprezintă ionii liberi rezultați prin disociația electrolitică a unui electrolit slab, AB.

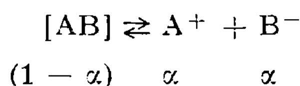
Cum acest echilibru se supune legii acțiunii maselor, constanta de echilibru este :

$$K = \frac{[A^+]\cdot[B^-]}{[AB]}$$

În acest caz, constanta de echilibru K se numește *constanta de disociere*. Cu cît un electrolit este mai puternic disociat, deci concentrația ionilor lui liberi este mai mare, cu atît constanta de disociere este mai mare. Prin urmare, constanta de disociere este funcție de gradul de disociere.

Relația între constanta de disociere și gradul de disociere al electroliților slabi a fost stabilită de *W. Ostwald* (1888).

Notînd cu c concentrația unei soluții (în mol/l) care are gradul de disociere α :



$$\begin{array}{ccc} [AB] & \rightleftarrows A^+ & + B^- \\ (1-\alpha) & \alpha & \alpha \end{array}$$

concentrațiile la echilibru vor fi :

$$[AB] = (1-\alpha)c$$
$$[A^+] = [B^-] = \alpha c$$

Introducînd aceste expresii în relația constantei de disociere se obține :

$$K = \frac{(\alpha c)\cdot(\alpha c)}{(1-\alpha)c} = \frac{\alpha^2 c}{(1-\alpha)}$$

Această expresie, numită *legea diluției a lui Ostwald*, arată dependența gradului de disociere α de concentrație totală a soluției. Ea permite calcularea constantei de disociere a diferiților electroliți slabi, cînd li se cunoaște gradul de disociere, și invers.

Exemplu. Să se calculeze gradul de disociere al unei soluții 0,5 m de acid acetic, știind că constanta de disociere este $1{,}76\cdot10^{-5}$.

Rezolvare. Gradul de disociere se calculează cu relația :

$$K = \frac{\alpha^2 c}{(1-\alpha)}$$

adică :

$$\alpha^2 + \frac{K}{c}\alpha - \frac{K}{c} = 0$$

$$\alpha^2 + \frac{1{,}76\cdot10^{-5}}{0{,}5}\alpha - \frac{1{,}78\cdot10^{-5}}{0{,}5} = 0$$

Deci :

$$\alpha = 5{,}92\cdot10^{-3}.$$

Legea lui Ostwald se aplică bine electroliților slabi și intermediari, dar nu se aplică electroliților tari. Astfel, pentru acidul acetic, care este un electrolit slab, K se menține între valorile $1{,}81\cdot10^{-5}$ și $1{,}85\cdot10^{-5}$ cînd soluția se diluează de 100 ori. Pentru clorura de potasiu, care este un electrolit tare, pentru aceleași diluții, K variază între valorile 0,541 și 0,048, ceea ce înseamnă că în cazul electroliților tari, K nu mai reprezintă o constantă, ci variază cu concentrația soluției.

Electroliți tari. Foarte multe săruri, acizi și baze sînt electroliți tari. Sărurile care în stare solidă au o structură cristalină ionică, în soluție sînt complet ionizate. Tot așa, anumite substanțe cu molecule puternic polare, cum este acidul clorhidric, în soluție sînt practic complet disociate în ioni. Aceștia avînd sarcini electrice de semn contrar, manifestă în soluție atracție reciprocă, care este cu atît mai puternică cu cît soluția este mai concentrată, adică cu cît ionii sînt mai numeroși, deci mai apropiați între ei. Din cauza atracției electrostatice, fiecare ion se înconjoară de mai mulți ioni cu sarcini contrarii, care formează un nor ionic (o atmosferă ionică), avînd o sarcină rezultantă cu semn opus semnului ionului înconjurat. Deoarece ionul și norul său au sarcini de semn opus, există o atracție electrostatică între ei.

Teoria atracției interionice se aplică tuturor tipurilor de electroliți. În soluție diluată, ionii fiind relativ distanțați, influența reciprocă exercitată între ei este însă redusă.

Interpretarea cantitativă a *teoriei atracției interionice* se datorește lucrărilor lui *P. Debye* și *E. Hückel* (1923), cum și ale lui *L. Onsager* (1926).

Activitatea ionilor. Pentru a îndepărta un ion din norul lui ionic trebuie învinse forțele electrostatice, ceea ce necesită energie. *Fracțiunea de ioni eliberați din norii ionici respectivi reprezintă concentrația efectivă a ionilor în soluție, adică activitatea ionilor.*

Activitatea unui ion (a) este egală cu concentrația lui reală (c) înmulțită cu așa numitul *coeficient de activitate* (f_a) :

$$a = f_a \cdot c.$$

Această relație reflectă interacțiunile care au loc în sistem. Cu cît concentrația soluției descrește, adică diluția [1] ei crește, cu atît distanța medie între ioni crește ; puterea de atracție între ioni poate fi mai slabă datorită acțiunii ecranate a moleculelor apei. Norii ionici formîndu-se în mai mică măsură, coeficientul de activitate crește, atingînd valoarea 1 în cazul soluțiilor diluate ideale. Prin urmare, coeficientul de activitate reflectă abaterea unei soluții de electrolit de la comportarea ideală.

În tabela 19 se arată variația coeficienților de activitate a unor electroliți tari în funcție de concentrație (la 25°C).

Tabela 19

Variația coeficienților de activitate cu concentrația (la 25° C)

Electrolitul	Concentrația mol/1000 g H_2O		
	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}
Acid clorhidric	0,798	0,904	0,966
Acid sulfuric	0,379	0,543	0,837
Acid azotic	0,785	0,902	0,965
Hidroxid de sodiu	0,772	0,905	—
Clorură de sodiu	0,786	0,906	0,966
Sulfat de cupru	0,149	0,410	0,740
Sulfat de zinc	0,144	0,387	0,700

Valoarea coeficientului de activitate este influențată și de valența ionilor. Astfel, la diluțiile respective, coeficienții de activitate pentru acidul clorhidric, acidul azotic, hidroxidul de sodiu și clorura de sodiu sînt aproape egali ; tot așa la sulfatul de cupru și sulfatul de zinc.

Ca măsură a intensității cîmpului electric datorit ionilor într-o soluție folosește *tăria ionilor*. Aceasta, reprezentată prin simbolul μ, este definită ca semisuma termenilor obținuți prin înmulțirea concentrației fiecărui ion din soluție cu pătratul valenței lui :

$$\mu = \frac{1}{2}(c_1 z_1^2 + c_2 z_2^2 + c_3 z_3^2 + \ldots)$$

unde c_1, c_2, c_3 sînt concentrațiile ionilor de valență corespunzătoare z_1, z_2, z_3.

[1]) Diluția este valoarea inversă a concentrației ; ea reprezintă volumul în care este conținută o cantitate anumită de electrolit, de exemplu 1 val.

Exemplu. Să se calculeze tăria ionică a unei soluții 0,1 m de clorură de sodiu și a unei soluții 0,1 m de sulfat de sodiu.

R e z o l v a r e. *Într-o soluție de clorură de sodiu există două specii de ioni monovalenți.* Deci :

$$\mu = \frac{1}{2}(0{,}1 \cdot 1^2 + 0{,}1 \cdot 1^2) = 0{,}1.$$

Într-o soluție de sulfat de sodiu există două specii de ioni, ionii monovalenți K^+ și ionii bivalenți SO_4^{2-}. Deci

$$\mu = \frac{1}{2}(2 \cdot 0{,}1 \cdot 1^2 + 0{,}1 \cdot 2^2) = 0{,}3.$$

Pentru soluții diluate, la o tărie ionică pînă la 0,01, coeficienții de activitate se calculează cu relația :

$$\lg f = -Az^2\sqrt{\mu}.$$

Constanta A are valoarea 0,509 pentru soluții diluate la 25°C.

Exemplu. Să se calculeze coeficientul de activitate al unei soluții 0,01 m de NaCl.

R e z o l v a r e. Se calculează tăria ionică :

$$\mu = \frac{1}{2}(c_1z_1^2 + c_2z_2^2) = \frac{1}{2}(0{,}01 \cdot 1^2 + 0{,}01 \cdot 1^2) = 0{,}01.$$

Deci :

$$\lg f = -Az^2\sqrt{\mu} = -0{,}509 \cdot 1^2\sqrt{0{,}01} = -0{,}0509.$$

$$f = 0{,}889$$

Acțiunea dizolvantului. Proprietatea electroliților de a disocia în soluție apoasă în ioni liberi nu este numai o proprietate a substanței dizolvate; un rol important în acest proces îl are și dizolvantul, mai exact acțiunea reciprocă dintre substanța dizolvată și dizolvant. Cel mai uzual dizolvant este apa. Acțiunea dizolvantului este diferită după natura electrolitului. Cînd combinațiile chimice, care în stare solidă sînt alcătuite din ioni legați între ei prin forțe electrostatice, vin în contact cu apa, ale cărei molecule au moment electric, ionii electroliților atrag moleculele de apă, și anume : ionii negativi atrag moleculele de apă prin polul lor pozitiv, iar ionii pozitivi atrag moleculele de apă prin polul lor negativ. În modul acesta, cîmpul electric dintre ioni este slăbit. Pe măsura desprinderii ionilor din rețeaua cristalină, ei sînt imediat înconjurați de molecule de apă. Așadar, în urma dizolvării electrolitului nu se formează ioni liberi separați, ci asociații între ionii electrolitului și moleculele apei, adică *ioni hidratați*. În această formă ionii intră în soluție, unde formează norii ionici. În fig. 100 se arată schematic procesul de dizolvare în apă a unui cristal de clorură de sodiu.

Numărul moleculelor de apă fixate prin hidratare de către ioni este diferit; el este cu atît mai mare cu cît raza ionului este mai mică și sarcina lui este mai mare. De exemplu, ionul Be^{2+} formează cu apa un te-

trahidrat, $Be(OH_2)_4^{2+}$, pe cînd ionul Mg^{2+}, care are raza mai mare, formează un hexahidrat, $Mg(OH_2)_6^{2+}$.

Întrucît de cele mai multe ori nu se cunoaște numărul moleculelor de apă legate de un ion, adică gradul de hidratare al ionilor, în scriere se obișnuiește să se noteze numai ionii simpli.

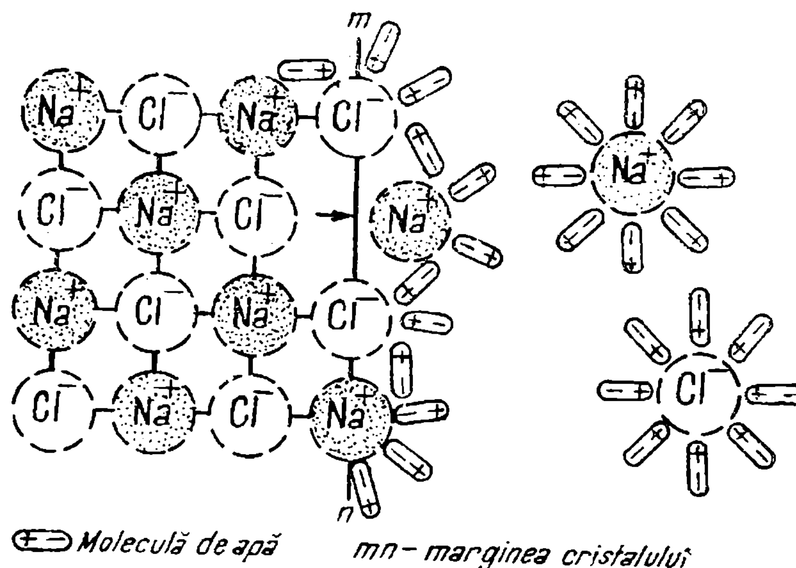
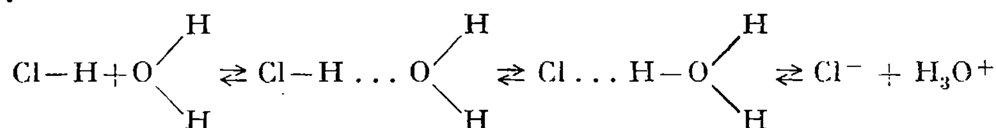


Fig. 100. Schema procesului de dizolvare în apă a unui cristal de clorură de sodiu.

În cazul substanțelor care prezintă în structura lor legături covalente și sînt formate din molecule polare, procesul formării ionilor hidratați este deosebit. Cînd aceste substanțe sînt dizolvate în apă, dipolii electrolitului se întîlnesc cu dipolii apei. Hidrogenul din acidul clorhidric este atras de oxigenul apei. Această atracție poate duce la o completă desprindere a hidrogenului sub formă de proton și trecerea lui la molecula de apă:



$$Cl-H + O{\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{H}} \rightleftarrows Cl-H \ldots O{\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{H}} \rightleftarrows Cl \ldots H-O{\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{H}} \rightleftarrows Cl^- + H_3O^+$$

Prin urmare, în acest caz, disociația electrolitică este un proces chimic; ea este o reacție la care are loc transferul unui proton de la o substanță la alta (v. „Teoria transferului de proton"). Legătura covalentă între atomii de hidrogen și radicalul acid este ruptă. Perechea de electroni participanți ai legăturii covalente fiind deplasată spre radical, structura polară a electrolitului se transformă în structură ionică [1]). De aceea, molecula de acid clorhidric disociază în ioni de clor și ioni de hidroniu, după cum

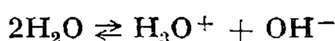
[1]) Un atom care, ca și atomul de hidrogen dintr-un acid, poate fi scindat, în anumite condiții, sub formă de ion de electrolit, se consideră legat *ionogen*. Noțiunea de legătură ionogenă nu specifică dacă ionul rezultat la disociație electrolitică se găsea sub formă de ion sau de atom în combinația nedisociată.

molecula de acid azotic disociază în ioni de azotat şi ioni de hidroniu. În continuare are loc hidratarea ionilor şi, eventual, formarea norilor ionici.

În afară de apă, mai există şi alţi dizolvanţi în care procesul de disociaţie electrolitică decurge similar; condiţia pe care trebuie să o îndeplinească aceşti dizolvanţi este să aibă molecule puternic polare. De aceea, în acid formic, alcool etilic şi acetonă, care au molecule polare, are loc procesul de disociaţie al unui electrolit, pe cînd în cloroform, eter, sulfură de carbon, benzen, ale căror molecule sînt nepolare, acest proces nu se produce.

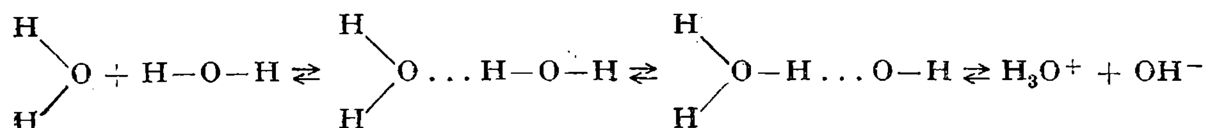
Capacitatea ionizantă a diferiţilor dizolvanţi este indicată de *constanta dielectrică* a substanţei respective. (Prin constantă dielectrică se înţelege mărimea care arată de cîte ori forţa de interacţiune a două sarcini este mai mică într-un mediu oarecare decît în vid.) În general, disociaţia unui electrolit în diferiţi dizolvanţi este cu atît mai înaintată, cu cît constanta dielectrică a dizolvantului este mai mare. Apa are o constantă dielectrică foarte mare (81); de aceea este un dizolvant deosebit de bun.

Disociaţia electrolitică a apei. Deşi practic se consideră că apa pură nu disociază în ioni, măsurători exacte au arătat că, totuşi, o foarte mică parte din apă disociază în ioni de hidrogen (mai exact în ioni de hidroniu) şi ioni de hidroxid:



$$2H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^-$$

Această disociaţie se produce astfel:



S-a calculat că la 556 000 000 molecule de apă, numai una este disociată; prin urmare, gradul de disociere al apei este:

$$\alpha = \frac{1}{556\,000\,000} = 18 \cdot 10^{-10}.$$

Deoarece moleculele de apă disociază foarte puţin, concentraţia moleculelor nedisociate de apă este mare şi deci poate fi considerată constantă. Prin urmare, în expresia constantei de disociere electrolitică:

$$K = \frac{[H_3O^+]\,[OH^-]}{[H_2O]^2}$$

produsul concentraţiei ionilor H_3O^+ şi a ionilor OH^-, numit şi *produsul ionic* al apei, este o mărime constantă. Astfel, la temperatura obişnuită:

$$[H_3O^+] \cdot [OH^-] = k_{H_2O} = 1{,}10 \cdot 10^{-14} \text{ ioni-gram/l.}$$

Produsul ionic al apei depinde de temperatură; de exemplu la 100°C el are valoarea $59,29 \cdot 10^{-14}$.

Concentrația ionilor de hidrogen. Cum în apa pură concentrația ionilor de hidroniu este egală cu concentrația ionilor de hidroxid, înseamnă că:

$$[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ ioni-gram/l.}$$

Pentru ușurință, concentrația ionilor de hidrogen (sau a ionilor de hidroxid) se notează numai cu exponentul respectiv, luat cu semn schimbat [1]. Această valoare se numește *indice de hidrogen* și se notează cu simbolul *p*H. Deci, în loc să se scrie că într-o soluție concentrația în ioni H_3O^+ este de 10^{-7}, se scrie *p*H = 7.

Exemplul. 1. Să se calculeze *p*H-ul unei soluții care are concentrația în ioni de hidrogen $3,4 \cdot 10^{-5}$ mol/l.

R e z o l v a r e.

$$pH = -\lg [H_3O^+] = \lg 3,4 \cdot 10^{-5}$$

$$pH = 4,47$$

Deci *p*H-ul soluției este 4,47.

Exemplul 2. Să se calculeze concentrația în ioni de hidrogen a unei soluții care are *p*H-ul 9,45.

R e z o l v a r e.

$$pH = -\lg[H_3O^+] = -\lg 9,45$$
$$\lg [H_3O^+] = 0,55 - 10$$

Deci:

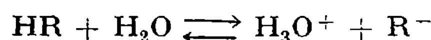
$$[H_3O^+] = 3,55 \cdot 10^{-10} \text{ mol/l}$$

Exemplul 3. Știind că *p*H-ul unui acid monobazic, de concentrație 0,15 mol/l, are valoarea 2,35, să se calculeze constanta de disociere a acidului.

R e z o l v a r e. Se calculează întîi concentrația în ioni de hidrogen a soluției:

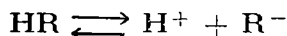
$$-\lg[H_3O^+] = pH = 2,35$$
$$\lg[H_3O^+] = 0,65 - 3$$
$$[H_3O] = 4,47 \cdot 10^{-3}.$$

Deoarece acidul disociază după schema:



$$HR + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + R^-$$

sau, simplificat:



$$HR \rightleftharpoons H^+ + R^-$$

rezultă că anionii și cationii au aceeași concentrație:

$$[H_3O^+] = [R^-] = 4,47 \cdot 10^{-3}.$$

Acidul nedisociat are atunci concentrația:

$$[HR] = 0,15 - 0,00447.$$

---

[1]) Această mărime reprezintă logaritmul zecimal, cu semn schimbat, al concentrației ionilor de hidrogen din soluție:

$$pH = -\lg[H_3O^+]$$

Valoarea constantei de disociere este:

$$K_a = \frac{[H_3O^+][R^-]}{[HR]} = \frac{(4,47 \cdot 10^{-3})^2}{(0,15 - 0,00447)} = 1,37 \cdot 10^{-4}$$

Constanta de disociere este deci $1,37 \cdot 10^{-4}$

Concentraţia ionilor de H_3O^+ şi OH^- într-o soluţie este un factor important, deoarece arată gradul de aciditate sau alcalinitate al soluţiei. În soluţiile neutre, concentraţiile ionilor H_3O^+ şi OH^- fiind egale între ele şi deci egale fiecare cu 10^{-7} ioni-gram/l, înseamnă că $pH = 7$. Acizii în soluţie disociază în ioni H^+, respectiv H_3O^+ (v. „*Acizii*"), care măresc astfel numărul de ioni H_3O^+ proveniţi din disociaţia apei.

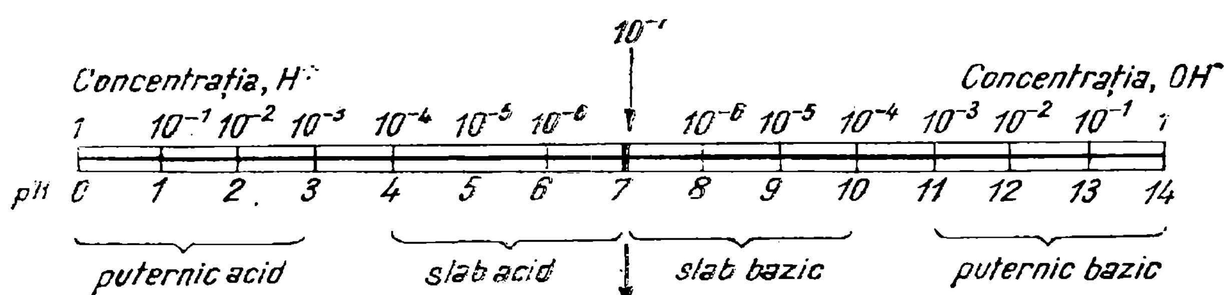


Fig. 101. Comparaţie între valorile *p*H-ului şi concentraţia ionilor H^- şi OH^+

De aceea, concentraţiile de ioni H_3O^+ într-o soluţie acidă sînt mai mari decît 10^{-7}. Produsul ionic al apei fiind constant, concentraţia ionilor OH^- trebuie să fie mai mică decît 10^{-7}. (Ionii OH^- proveniţi de la disociaţia apei sînt neutralizaţi în parte de excesul ionilor H_3O^+.) Cum concentraţia ionilor H_3O^+ este mai mare decît 10^{-7}, rezultă că *p*H-ul soluţiilor acide este mai mic decît 7.

Bazele în soluţie disociază în ioni OH^- (v. cap. „*Bazele*"), care măresc numărul ionilor OH^- proveniţi de la disociaţia apei. De aceea, concentraţia ionilor OH^- într-o soluţie bazică este mai mare decît 10^{-7}. Produsul ionic al apei fiind constant, concentraţia ionilor H_3O^+ trebuie să fie mai mică decît 10^{-7}. (Ionii H_3O^+ proveniţi de la disociaţia apei sînt neutralizaţi în parte de excesul ionilor OH^-.) Cum concentraţia ionilor H_3O^+ dintr-o soluţie bazică este mai mică decît 10^{-7}, înseamnă că *p*H-ul unei soluţii bazice este mai mare decît 7.

În fig. 101 se arată relaţia care există între tăria unui acid, respectiv a unei baze, şi *p*H-ul soluţiei.

Măsurarea *p*H-ului se face cu ajutorul unor aparate electrice speciale de mare precizie, numite *p*H-metre, sau mai simplu, cu ajutorul indicatorilor acid-bază.

Indicatorii acid-bază sînt substanţe care îşi schimbă culoarea într-un domeniu de *p*H, sub acţiunea acizilor şi bazelor.

Virajul indicatorului (schimbarea culorii) se datoreşte unor schimbări ale disociaţiei moleculelor sale; se produce un echilibru chimic între două forme diferit colorate ale indicatorului. De exemplu, la turnesol, între

forma roşie, care poate fi reprezentată prin formula HIn, şi forma albastră, In^-, obţinută din reacţia de disociaţie, există echilibrul (notat simplificat):



$$HIn + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + In^-$$

Variaţia culorii în funcţie de concentraţia în ioni H_3O^+ este datorită participării acestor forme la echilibru. În soluţie acidă, unde concentraţia în ioni H_3O^+ este mare, echilibrul este deplasat spre stînga; indicatorul ia forma acidă (HIn). În mediu alcalin, unde concentraţia în ioni OH^- este mare, aceştia se combină cu ionii H_3O^+, reducînd concentraţia lor şi echilibrul este deplasat spre dreapta; indicatorul ia forma bazică (In^-).

Legea acţiunii maselor pentru relaţia de mai sus se poate scrie:

$$\frac{[H_3O^+]\ [In^-]}{[HIn]} = K_{ind}.$$

Cînd cele două forme ale indicatorului există în concentraţii egale, adică $[In^-]/[HIn] = 1$, atunci $[H_3O^+] = K_{ind}$. Prin urmare, constanta K_{ind} a indicatorului reprezintă valoarea concentraţiei ionilor de hidrogen pentru care indicatorul virează.

Acest viraj se face pentru o anumită concentraţie de ioni H_3O^+ şi se întinde deci pe un anumit domeniu de pH. De exemplu, pentru turnesol,

Indicatori	pH (1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14)
Tropeolină 00	roşu ⇄ galben
Metiloranj	roşu ⇄ portocaliu
Roşu de metil	roşu ⇄ galben
Albastru brom-timol	galben ⇄ albastru
Roşu crezol	galben ⇄ roşu
Fenolftaleină	incolor ⇄ roşu
Galben alizarină	galben ⇄ violet
Tropeolină 0	galben ⇄ brun

Fig. 102. Indicatori de pH şi domeniul lor de viraj.

intervalul de viraj de la roşu la albastru se extinde de la $[H_3O^+] = 10^{-5}$ la $[H_3O^+] = 10^{-8}$, adică pentru pH între 5 şi 8. Fiecare indicator îşi are domeniul său de viraj. În fig. 102 sînt arătaţi cîţiva indicatori mai importanţi.

Produsul de solubilitate. Cînd o soluţie este saturată cu o sare cu solubilitate mică, atunci între sarea solidă în exces şi ionii în soluţie există

un echilibru. De exemplu, în cazul clorurii de argint, AgCl, o sare foarte puţin solubilă, echilibrul este:



$$AgCl(s) \rightleftarrows Ag^+ + Cl^-$$

constanta de echilibru fiind:

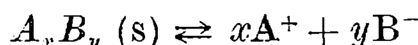
$$K = \frac{[Ag^+]\,[Cl^-]}{[AgCl]}.$$

La acest echilibru, sistemul fiind eterogen, AgCl ca fază solidă nu intervine în legea acţiunii maselor, astfel încît expresia devine:

$$K = [Ag^+]\,[Cl^-].$$

Constanta K reprezintă *produsul de solubilitate* al clorurii de argint (valoarea ei este $1{,}61 \cdot 10^{-10}$).

Considerînd, în general, o soluţie saturată a unui electrolit A_xB_y care poate disocia în ioni A^+ şi B^-:



$$A_xB_y\ (s) \rightleftarrows xA^+ + yB^-$$

expresia produsului de solubilitate este:

$$K_s = [A^+]^x \cdot [B^-]^y.$$

Mai exact, ţinînd seamă că aceste concentraţii sînt de fapt activităţile ionilor, expresia produsului de solubilitate este:

$$K_s = (c^x_{A^+} \cdot f^x_{A^+})\,(c^y_{B^-} \cdot f^y_{B^-})$$
$$K_s = (c^x_{A^+} \cdot c^x_{B^-})\,f^{x+y}_{\pm}$$

prin $f^{x+y}_{\pm}$ notîndu-se coeficientul de activitate mediu al ionilor A^+ şi B^- soluţie.

Aceste expresii arată că: *dacă o soluţie este saturată cu o sare, produsul concentraţiilor (activităţilor) ionilor componenţi, ridicate la puterile respective, este constant.*

Exemplu. Să se calculeze concentraţia în ioni hidroxid, OH^-, a unei soluţii saturate de hidroxid de calciu, ştiind că produsul de solubilitate este $5{,}47 \cdot 10^{-6}$.

R e z o l v a r e. Deoarece hidroxidul de calciu disociază după reacţia:



$$Ca(OH)_2 \rightleftarrows Ca^{2+} + 2OH^-$$

produsul de solubilitate este:

$$K_s = [Ca^{2+}] \cdot [OH^-]^2$$

Dacă solubilitatea hidroxidului de calciu este c mol/l, atunci în soluţie se găsesc c ioni Ca^{2+}/l şi $2c$ ioni OH^-/l. Deci:

$$5{,}47 \cdot 10^{-6} = (c)(2c)^2 = 4c^3,$$

adică:

$$c = \sqrt[3]{\frac{5{,}47 \cdot 10^{-6}}{4}} = 1{,}11 \cdot 10^{-2}.$$

Deci, concentraţia în ioni OH^- a soluţiei este $2c = 2 \cdot 1{,}11 \cdot 10^{-2} = 2{,}22 \cdot 10^{-2}$ ioni OH^-/l

Un adaos de substanță străină care conține una din speciile de ioni ale substanței dizolvate micșorează solubilitatea acesteia. De exemplu, adăugarea de HCl într-o soluție saturată de NaCl înseamnă o creștere a concentrației în ioni Cl^-. Pentru menținerea constantă a produsului de solubilitate trebuie să se micșoreze concentrația în ioni Na^+, deci are loc separarea de clorură de sodiu.

Dacă între substanța adăugată și substanța dizolvată are loc însă o acțiune chimică, de exemplu formarea unei combinații complexe, atunci adăugarea unui electrolit duce la creșterea solubilității sării dizolvate. Astfel, un adaos de cianură de potasiu, KCN, la o soluție de azotat de argint, $AgNO_3$, solubilizează cianura de argint, AgCN, greu solubilă, prin formarea ionilor complecși $[Ag(CN)_2]^-$

Un adaos de substanță compusă din ioni străini mărește solubilitatea sării dizolvate. Prin mărirea concentrației în ioni se intensifică interacțiunile dintre ei, adică coeficienții de activitate se micșorează. Pentru ca produsul de solubilitate să rămînă constant trebuie să crească concentrațiile în ioni, ceea ce înseamnă solubilizarea substanței.

Reacțiile electroliților în soluții. Foarte multe reacții între electroliți sînt reacții de dublu schimb. În formă generală, o asemenea reacție de dublu schimb poate fi reprezentată în modul următor :



$$AB + CD \rightleftarrows AD + BC$$

Dacă se consideră reactanții AB și CD ca fiind electroliți tari, adică disociați în ionii respectivi A^+, B^- și C^+, D^-, atunci formarea produselor de reacție AD și BC depinde de solubilitatea și capacitatea de disociere a lor. Sînt posibile două cazuri :

— produsele de reacție sînt electroliți tari ;

— unul sau ambele produse de reacție sînt electroliți slabi sau substanțe insolubile.

Ca exemplu, pentru primul caz se consideră amestecarea unei soluții de azotat de sodiu, $NaNO_3$, cu o soluție de clorură de potasiu, KCl. Ar trebui să rezulte clorură de sodiu, NaCl, și azotat de potasiu, KNO_3. Dar atît azotatul de sodiu și clorura de potasiu, cît și clorura de sodiu și azotatul de potasiu sînt electroliți tari :

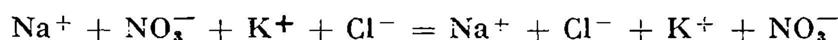


$$NaNO_3 \rightarrow Na^+ + NO_3^- \quad NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$$



$$KCl \rightarrow K^+ + Cl^- \quad KNO_3 \rightarrow K^+ + NO_3^-$$

Prin urmare, atît înainte cît și după amestecarea soluțiilor, în soluție se găsesc cei patru ioni : Na^+, K^+, Cl^-, NO_3^- :



$$Na^+ + NO_3^- + K^+ + Cl^- = Na^+ + Cl^- + K^+ + NO_3^-$$

adică din punct de vedere ionic nu s-a produs o reacție chimică.

Ca exemplu, pentru cazul formării ca produs de reacție a unui electrolit slab, se consideră reacția între acetatul de sodiu, CH_3COONa, și

acidul clorhidric, HCl. Ambii reactanţi sînt electroliţi tari, deci în soluţie, practic, disociaţi în ioni :

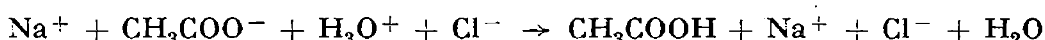


$$CH_3COONa \rightarrow Na^+ + CH_3COO^-$$



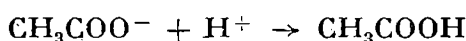
$$HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$$

După amestecarea soluţiilor, respectiv a ionilor Na^+, CH_3COO^-, H_3O^+ şi Cl^-, ionii CH_3COO^- vor forma cu ionii H_3O^+ molecule nedisociate de acid acetic, CH_3COOH, care este un electrolit slab, pînă cînd în soluţie rămîn numărul de ioni CH_3COO^- şi H_3O^+ corespunzător constantei de disociere a acidului acetic. Cum aceste cantităţi de ioni sînt însă neglijabile faţă de cantităţile iniţiale de ionii respectivi, reacţia între acetatul de sodiu şi acidul clorhidric este :



$$Na^+ + CH_3COO^- + H_3O^+ + Cl^- \rightarrow CH_3COOH + Na^+ + Cl^- + H_2O$$

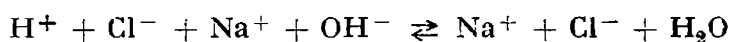
adică ;



$$CH_3COO^- + H^+ \rightarrow CH_3COOH$$

Această reacţie reprezintă de fapt dezlocuirea unui acid slab dintr-o sare a lui de către un acid tare.

Un alt exemplu de acest tip de reacţie este reacţia de neutralizare între acizi tari şi baze tari, cum este reacţia între acidul clorhidric, HCl, şi hidroxidul de sodiu, NaOH, cînd rezultă clorura de sodiu, NaCl, un electrolit tare, şi apa, H_2O, care practic poate fi considerată că nu este disociată în ioni :



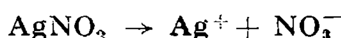
$$H^+ + Cl^- + Na^+ + OH^- \rightleftarrows Na^+ + Cl^- + H_2O$$

adică :



$$H^+ + OH^- \rightleftarrows H_2O$$

Analog reacţiilor care duc la formarea unui electrolit slab decurg şi reacţiile care duc la formarea unui precipitat sau a unui gaz. Un exemplu de formare a unui precipitat îl prezintă reacţia dintre azotatul de argint, $AgNO_3$, şi clorura de potasiu, KCl. Ambii reactanţi sînt electroliţi tari, astfel încît în soluţie se găsesc ca ioni Ag^+ şi NO_3^-, respectiv K^+ şi Cl^- :

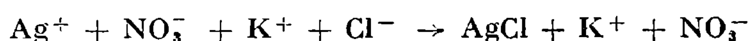


$$AgNO_3 \rightarrow Ag^+ + NO_3^-$$



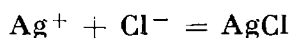
$$KCl \rightarrow K^+ + Cl^-$$

La amestecarea celor două soluţii, ionii Cl^- şi Ag^+ formează clorura de argint, AgCl, un precipitat alb, insolubil, iar în soluţie rămîn numai cantităţile de ioni Ag^+ şi Cl^- corespunzătoare produsului de solubilitate a clorurii de argint. Cum aceste cantităţi sînt neglijabile, reacţia se poate scrie :



$$Ag^+ + NO_3^- + K^+ + Cl^- \rightarrow AgCl + K^+ + NO_3^-$$

adică :



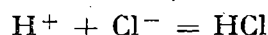
$$Ag^+ + Cl^- = AgCl$$

Similar reacțiilor care duc la formarea unui precipitat sînt și reacțiile care duc la formarea unui gaz care se degajă. Ca exemplu se consideră reacția dintre clorura de sodiu, NaCl, și acidul sulfuric, H_2SO_4, cînd rezultă sulfat acid de sodiu, $NaHSO_4$, un electrolit tare, și acid clorhidric, HCl, sub formă de gaz, care se degajă :



$$Na^+ + Cl^- + H^+ + HSO_4^- \rightarrow HCl + Na^+ + HSO_4^-$$

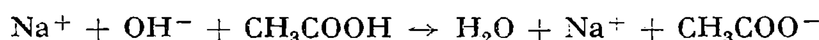
adică :



$$H^+ + Cl^- = HCl$$

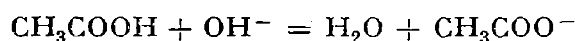
Prin urmare, pentru ca între electroliți tari în soluție să se producă reacție de dublu schimb, trebuie ca să se îndepărteze ioni din soluție, prin formarea, ca produse de reacție, fie a unor substanțe slab disociate, fie a unor substanțe practic insolubile, care se separă din soluție sub formă de precipitat sau sub formă de gaz.

Tot ca reacții în soluții de electroliți se poate analiza reacția între un electrolit tare și un electrolit slab, ca de exemplu reacția între hidroxidul de sodiu, NaOH, și acidul acetic, CH_3COOH, cînd rezultă concomitent cu apa și un număr mare de ioni CH_3COO^- :



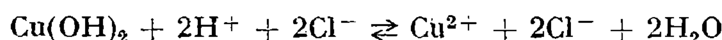
$$Na^+ + OH^- + CH_3COOH \rightarrow H_2O + Na^+ + CH_3COO^-$$

adică :



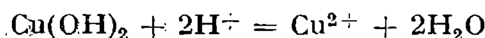
$$CH_3COOH + OH^- = H_2O + CH_3COO^-$$

De asemenea trebuie menționate reacțiile de solubilizare a unei substanțe insolubile sub acțiunea unui reactant, ca de exemplu solubilizarea hidroxidului de cupru, $Cu(OH)_2$, substanță insolubilă, de către acidul clorhidric, HCl :



$$Cu(OH)_2 + 2H^+ + 2Cl^- \rightleftarrows Cu^{2+} + 2Cl^- + 2H_2O$$

adică :



$$Cu(OH)_2 + 2H^+ = Cu^{2+} + 2H_2O$$

Deci, *pentru solubilizarea unui electrolit greu solubil trebuie ca unul din ionii pe care electrolitul îi pune în libertate în soluție să fie legat.*

CONDUCTIBILITATEA ELECTROLIȚILOR

Transportul curentului electric prin soluții. Există diferite substanțe capabile să conducă curentul electric; după modul cum se produce transportul curentului electric se deosebesc *conductori metalici* (sau *electronici*) și *conductori electrolitici* (sau *electroliți*).

În primul caz, curentul este transportat de electroni, în al doilea caz, de ioni. Pentru ilustrare se leagă de bornele unui acumulator un conductor metalic (o sîrmă), adică se închide un circuit electric. Trecerea curentului electric prin metale înseamnă un flux de electroni spre polul pozitiv al sursei de curent (fig. 103, *a*).

După cum se va arăta (v. „Metale“), în cristalele de metal există benzi de energie ocupate parțial, de electroni „liberi“. Cînd se aplică metalului o tensiune electrică, electronii din banda de energie parțial ocupată sînt ridicați în nivele puțin mai înalte, neocupate, din aceeași bandă. Ei se pot mișca apoi liberi de la un atom (sau ion) la altul, permițînd astfel transmiterea electricității. Prin urmare, trecerea curentului electric prin conductori metalici nu este practic însoțit de o deplasare de materie.

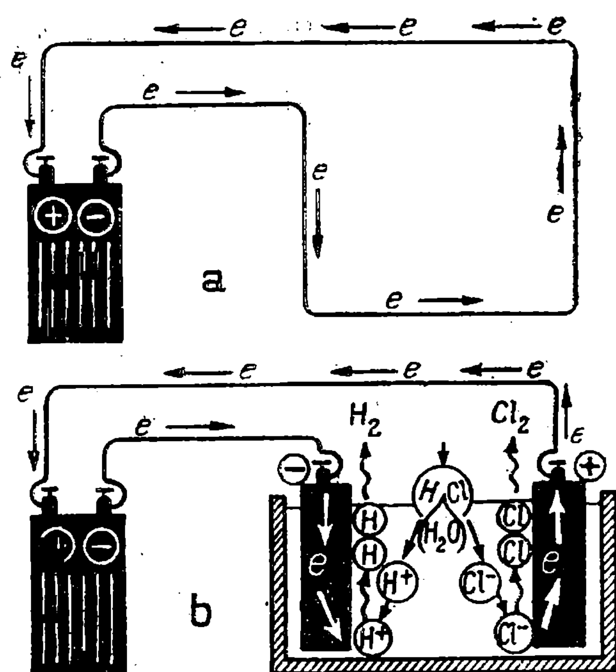


Fig. 103. Schema fenomenelor care au loc la trecerea curentului electric:
a – prin metale; *b* – prin soluție de electroliți.

Dacă se folosește o celulă electrolitică formată din doi electrozi cufundați într-o soluție de electrolit și legați de o sursă de forță electromotoare (fig. 103, *b*), se închide de asemenea un circuit electric. La aplicarea unei tensiuni electrice, între electrozi se formează un cîmp electric; mișcarea, pînă atunci dezordonată, a ionilor în soluție, se transformă în mișcare dirijată, și anume: ionii pozitivi, în direcția electrodului negativ și ionii negativi, în direcția electrodului pozitiv. Prin urmare, trecerea curentului electric printr-un electrolit este însoțită de deplasare de materie. Această deplasare de materie se manifestă prin variații de concentrație și deci prin separare de substanțe la punctele de intrare și ieșire a curentului electric în soluția electrolitului. Procesul se numește *electroliză*.

Electrodul legat de podul negativ al sursei de curent devine polul negativ al celulei electrolitice; el se numește *catod*. În mod similar, electrodul legat de polul pozitiv al sursei de curent devine polul pozitiv al celulei; el se numește *anod*. Ionii încărcați pozitiv fiind atrași de catod se numesc *cationi*, iar ionii încărcați negativ fiind atrași de anod se numesc *anioni*.

Forța electromotoare aplicată, pe lîngă dirijarea în soluție a ionilor spre electrozii respectivi, produce și o mișcare a electronilor de la anod la catod, prin circuitul exterior al celulei. Se înțelege că trecerea curentului electric prin o soluție este posibilă atît timp cît există ioni liberi în soluție.

Electroliza. Pot fi supuși electrolizei săruri, acizi sau baze dizolvate, cum și unele săruri și hidroxizi în stare topită.

Electroliza electroliților în soluție. Cînd un cation ajunge la catod, el primește electroni, care sînt disponibili la acest electrod, astfel încît sarcina lui este neutralizată. Deci, ionii de metal sau de hidrogen trec în atomii respectivi. Tot așa, cînd un anion ajunge la anod, el cedează elec-

troni trecînd în atom sau grupă de atomi (radical). De exemplu, în cazul unei soluții de acid clorhidric, la aplicarea unei tensiuni la electrozi, ionii H^+ sînt dirijați spre catod unde, acceptînd cîte un electron din circuit, se neutralizează; se spune că ionii se descarcă. Atomii de hidrogen rezultați se unesc formînd molecule. În modul acesta la catod se degajă hidrogen:



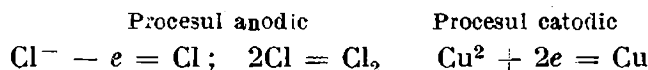
$$H^+ + e = H; \quad 2H = H_2$$

Ionii Cl^- sînt dirijați spre anod unde, cedînd un electron, se neutralizează; atomii de clor rezultați se unesc formînd molecule; prin urmare, la anod se degajă clor:



$$Cl^- - e = Cl; \quad 2Cl = Cl_2$$

Tot așa, dacă se supune electrolizei o soluție de clorură de cupru $CuCl_2$, procesul decurge similar electrolizei soluției de acid clorhidric, în sensul că la anod se degajă clor, iar la catod se depune cupru metalic.



Procesul anodic — Procesul catodic

$$Cl^- - e = Cl; \quad 2Cl = Cl_2 \qquad Cu^2 + 2e = Cu$$

Așa se explică dece trecerea curentului electric prin soluția de electrolit este însoțită de separare de substanțe la electrozi.

O data însă cu ionii electrolitului se îndreaptă spre electrozi și ionii proveniți din disociația apei, astfel încît la catod vor exista ionii pozitivi ai electrolitului și ionii H^+ (respectiv H_3O^+) ai apei, iar la anod, ionii negativi ai electrolitului și ionii OH^- ai apei. Descărcarea ionilor se face în general în raport cu poziția lor din seria tensiunilor electrochimice.

Electroliza electroliților topiți. Există săruri și diferiți hidroxizi de metale care în stare topită conduc curentul electric. Astfel, sodiul, potasiul, calciul, magneziul, aluminiul se obțin prin electroliza topiturilor combinațiilor lor. De exemplu, sodiul se obține prin electroliza clorurii de sodiu topite:



$$NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$$



$$Na^+ + e \rightarrow Na \text{ (la catod)}$$



$$Cl^- - e \rightarrow Cl; \; 2Cl = Cl_2 \text{ (la anod)}$$

Trecerea curentului electric prin clorura de sodiu în stare topită se explică prin creșterea mobilității ionilor ei. După cum se știe, ionii clorurii de sodiu formează nodurile rețelei cristaline; ei nu au mobilitatea, ci doar oscilează în jurul poziției lor. La temperatura înaltă la care are loc topirea clorurii de sodiu (801°C), legăturile între ionii Na^+ și Cl^- slăbesc, rețeaua cristalină se distruge și ionii capătă o mobilitate mare; ei se pot mișca în orice direcție și astfel pot conduce curentul electric ca și în soluții.

Electroliza, proces de oxidare și reducere. Deoarece la electroliză se produc transformări prin acceptare de electroni la catod și cedare de electroni la anod, rezultă că orice proces electrolitic anodic este un proces de

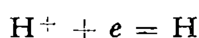
oxidare, iar cel catodic este un proces de reducere. Din exemplele date de electroliză, cedarea de electroni de către ionii Cl^-la anod reprezintă oxidarea lor la atomi de clor; este o *oxidare anodică*. Tot aşa, acceptarea de electroni de către ionii H^+ (respectiv Cu^{2+}), la catod reprezintă reducerea lor la atomi de hidrogen (respectiv de cupru); este o *reducere catodică*.

Legile lui Faraday. Între cantitatea de electricitate care trece printr-un electrolit şi cantitatea de substanţă depusă prin electroliză există anumite relaţii, cunoscute ca legile lui M. Faraday, după numele celuia care le-a stabilit pe bază experimentală (1833).

Prima lege: *Cantitatea de substanţă care se transformă pe electrozi, adică se depune sau se dizolvă în timpul electrolizei, este proporţională cu cantitatea de electricitate ce trece prin soluţie.*

A doua lege: *Cantităţile de diferite substanţe depuse sau dizolvate la electrozi de aceeaşi cantitate de electricitate sînt proporţionale cu echivalenţii lor chimici.*

Pentru ca prin electroliza acidului clorhidric să se pună în libertate un atom de hidrogen, este necesar un electron (pentru neutralizarea ionului de hidrogen):



$$H^+ + e = H$$

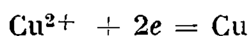
Pentru punerea în libertate a unui atom-gram de hidrogen sînt deci necesari $6{,}023 \cdot 10^{23}$ electroni (deoarece 1 atom-gram conţine $6{,}023 \cdot 10^{23}$ atomi). Cum un electron are ca sarcină $4{,}8028 \cdot 10^{-10}$u.e.s. şi ţinînd seamă că $3 \cdot 10^9$ u.e.s. formează un coulomb, cantitatea de electricitate necesară pentru a pune în libertate un atom-gram de hidrogen este:

$$\frac{6{,}023 \cdot 10^{23} \cdot 4{,}8028 \cdot 10^{-10}}{3 \cdot 10^9} = 96\,500 \text{ coulombi}$$

Ea se numeşte *un faraday* şi are simbolul F.

Pentru a pune în libertate 2 atomi-gram de hidrogen este necesară o cantitate dublă de electricitate, adică 2 F; pentru 3 atomi-gram de hidrogen sînt necesari 3F etc.

Pentru ca prin electroliza unei soluţii de clorură cuprică să se depună la catod un atom de cupru sînt necesari doi electroni:



$$Cu^{2+} + 2e = Cu$$

Prin urmare, pentru punerea în libertate a unui atom-gram de cupru vor fi necesari 2F. În mod similar, pentru punerea în libertate a unui atom gram de aluminiu (din soluţia unei săruri solubile de aluminiu) sînt necesari 3F şi aşa mai departe. Aceasta înseamnă că o cantitate de electricitate de 1F poate pune în libertate 1 atom-gram de hidrogen, 1/2 atom-gram de cupru, 1/3 atom gram de aluminiu etc. Or, aceste cantităţi reprezintă tocmai echivalenţii-gram ai substanţelor respective. De aceea, în cazul în care cantitatea de curent electric este trecut prin soluţii de: acid clorhidric, acid sulfuric, azotat de argint, sulfat de cupru, clorură ferică

(fig. 104), cantităţile de hidrogen, argint, cupru şi fier puse în libertate de 1F sînt:

$$1{,}008\ g\ H_2;\ 107{,}87\ g\ Ag;\ \frac{63{,}54}{2}\ g\ Cu;\ \frac{55{,}85}{3}\ g\ Fe$$

Prin urmare, *un faraday reprezintă cantitatea de electricitate care trebuie trecută printr-un electrolit ca să pună în libertate un echivalent-gram de substanţă.*

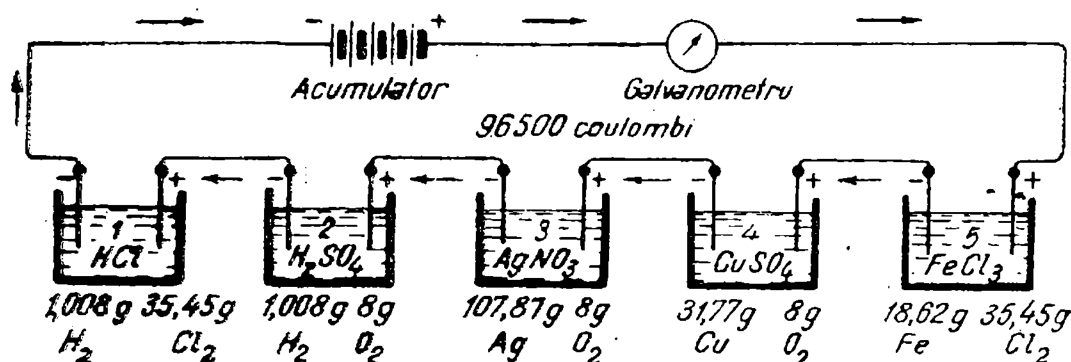


Fig. 104. Ilustrarea legii lui Faraday.

Cu ajutorul legii a doua a lui Faraday se poate calcula cantitatea de substanţă depusă de o cantitate de electricitate. În relaţia:

$$G = \frac{E}{96\,500}Q,$$

G este cantitatea de substanţă pusă în libertate la electroliză, în g;
E — echivalentul-gram al substanţei;
Q — cantitatea de electricitate, în C.

Relaţia se mai poate exprima în funcţie de intensitatea şi de timpul de trecere a curentului. Deoarece:

$$Q = It,$$

în care: I reprezintă intensitatea curentului, în A; t — timpul, în s, cantitatea de substanţă pusă în libertate la electroliză este:

$$G = \frac{E}{96\,500}It.$$

Întrucît un curent electric de 1 F pune în libertate la electrozi un echivalent-gram de substanţă, înseamnă că $E/96\,500$ reprezintă cantitatea de substanţă pusă în libertate de 1 C; ea reprezintă *echivalentul electrochimic* al substanţei. Astfel, în cazul hidrogenului, argintului, cuprului şi fierului:

	H_2	Ag	Cu	Fe
echivalent-gram:	1,008 g	107,87 g	$\frac{63{,}54}{2}$ g	$\frac{55{,}85}{3}$ g
echivalent electrochimic:	$\frac{1{,}008}{96\,500}$ g	$\frac{107{,}87}{96\,500}$ g	$\frac{63{,}54}{2\cdot 96\,500}$ g	$\frac{55{,}85}{3\cdot 96\,500}$ g

Exemplul 1. Cîte grame de argint se pun în libertate la catod la trecerea printr-o soluție de $AgNO_3$ a unui curent cu intensitatea de 3 A, timp de 10 min?

R e z o l v a r e. Se aplică formula:

$$G = \frac{E}{96\,500} It,$$

în care: $E = 107,87$ g; $I = 3$ A; $t = 600$ s.

Rezultă:

$$G = \frac{107,87}{96\,500} 3 \cdot 600 = 2 \text{ g}.$$

Exemplul 2. Cîți coulombi trebuie trecuți prin soluția unei săr de cupru pentru ca să se pună în libertate 1 g cupru?

R e z o l v a r e. Din formula:

$$G = \frac{E}{96\,500} Q,$$

în care:

$$G = 1 \text{ g și } E = \frac{63,54}{2} = 31,77$$

rezultă:

$$Q = \frac{96\,500}{31,77} = 3\,037 \text{ C}.$$

Legile lui Faraday se referă numai la *procese primare*, prin care se înțeleg procesele de descărcare la electrozi.

Particulele descărcate nu rămîn însă niciodată ca atare, ci reacționează mai departe, în mod diferit, după natura substanței, după intensitatea curentului electric, după prezența altor substanțe în celula electrolitică (electrozi, dizolvant etc.). Acestea reprezintă *procese secundare* ale electrolizei.

Cu ajutorul legilor lui Faraday se pot calcula cantitățile teoretice care ar trebui să se separe prin depunere la electrozi la trecerea unui curent electric de anumită intensitate. ***Raportul între cantitatea de substanță efectiv separată și cantitatea de substanță teoretică (calculată) reprezintă randamentul curentului electric (randamentul de curent).***

Exemplu. Să se calculeze capacitatea de producție lunară a unei instalații de obținere a zincului prin electroliza clorurii de zinc.

Instalația este de 2 000 kW, tensiunea la borne fiind 4,5 V, iar randamentul de curent 90%. (Echivalentul zincului este 65,4.)

R e z o l v a r e. Puterea P fiind produsul dintre tensiunea V și intensitatea I a curentului, rezultă că $I = P/V$.

Această expresie, introdusă în legea lui Faraday, dă capacitatea de producție lunară de zinc, ținînd seamă că randamentul de curent este de 90%.

$$G = \frac{ItE}{F} = \frac{PtE}{V \cdot F} = \frac{(2\,000 \cdot 10^3)\,(30 \cdot 24 \cdot 3\,600) \cdot 65,4}{4,5 . 96\,500} \cdot \frac{90}{100}$$

$$G = 39 \cdot 10^7 \cdot 0,9 = 35,1 \cdot 10^7 \text{ g}.$$

Producția lunară a instalației este deci de 351 t zinc.

Importanța electrolizei. Electroliza are o aplicație tot mai mare în tehnică. Astfel, prin electroliză se obțin multe produse chimice importante : soda caustică rezultă prin electroliza unei soluții apoase de clorură de sodiu (clorul și hidrogenul, rezultați concomitent, formează materiile prime pentru prepararea acidului clorhidric de sinteză) ; tot pe cale electrolitică se prepară hipocloriții de potasiu și de sodiu ($KClO$, $NaClO$), clorații de potasiu și de sodiu ($KClO_3$, $NaClO_3$), permanganatul de potasiu ($KMnO_4$) ; prin descompunerea electrolitică a apei se obțin cantități mari de oxigen și hidrogen etc.

În metalurgie se folosește de multe ori electroliza pentru extragerea metalelor din compuși. De exemplu, sodiul sau magneziul se obțin prin electroliza clorurilor lor topite, sau aluminiul, prin electroliza oxidului de aluminiu. Tot așa, în multe cazuri, rafinarea (purificarea) metalelor se face pe cale electrolitică, de exemplu rafinarea cuprului, a zincului, a plumbului etc.

Viteza de migrare a ionilor. La aplicarea unei tensiuni la cei doi electrozi ai unei celule electrolitice, cîmpul electric format are o intensitate, E, egală cu raportul între forța electromotoare, V, și distanța între electrozi, l :

$$E = \frac{V}{l}.$$

Sub influența acestui cîmp electric ionii migrează spre electrozii corespunzători sarcinilor lor. *Drumul parcurs de ioni în direcția electrozilor în timpul unei secunde reprezintă viteza de migrare a ionilor respectivi.*

Viteza de migrare a ionilor este cu atît mai mare, cu cît forța electromotoare este mai mare și cu cît distanța între electrozi este mai mică.

Viteza de migrare a ionilor raportată la o intensitate de cîmp de 1 V/cm se numește mobilitatea ionilor. Deci, între viteza de migrare a ionilor, u, mobilitatea ionilor, v, și intensitatea cîmpului, E, există relația :

$$u = vE$$

Exemplu. Să se calculeze viteza de migrare a ionilor Cl^- la electroliza acidului clorhidric, într-o celulă electrolitică cu distanța între electrozi de 5 cm, cînd se aplică o tensiune de 5 V, cum și timpul necesar migrării ionilor Cl^- pe o distanță de 1 cm. (Mobilitatea ionilor Cl^- este $6{,}8 \cdot 10^{-4}$ $cm^2/s \cdot V$.)

Rezolvare. Întîi se calculează intensitatea cîmpului :

$$E = \frac{V}{l} = \frac{1{,}5}{5} = 0{,}3 \text{ V/cm}.$$

În acest caz, viteza de migrare este :

$$u = vE = 6{,}8 \cdot 10^{-4} \cdot 0{,}3 = 2{,}04 \cdot 10^{-4} \text{ cm/s}.$$

Durata parcurgerii de către ionii Cl^- a distanței de 1 cm în soluție este :

$$t = \frac{l}{u} = \frac{1}{2{,}04 \cdot 10^{-4}} = 4\,900 \text{ s} = 1{,}36 \text{ h}.$$

Procesele electrochimice necesită o durată relativ mare. Din cauza ciocnirilor permanente cu moleculele apei, ionii nu se deplasează de-a lungul liniilor de forţă electrice, ci parcurg o traiectorie în zig-zag, deci mai lungă. De aceea, viteza reală a ionilor este mai mare decît viteza lor de migrare, care ţine seamă numai de drumul drept spre electrod.

Mobilitate deosebit de mare manifestă ionii H^+ ($v=32{,}7\cdot10^{-4}$ cm²/s · V) şi ionii OH^- ($v=18{,}0\cdot10^{-4}$ cm²/s · V) în comparaţie cu mobilitatea altor ioni, ca de exemplu Na^+ ($v=4{,}5\cdot10^{-4}$ cm²/s · V) sau 1/2 Cu^{2+} ($v=4{,}7\cdot10^{-4}$ cm²/s · · V), sau Cl^- ($v=6{,}8\cdot10^{-4}$ cm²/s · V) sau 1/2 SO_4^{2-} ($v = 7{,}1\cdot10^{-4}$ cm²/s · V) [1].

Conductibilitatea electrică a soluţiilor de electroliţi. Cînd un conductor metalic face parte dintr-un circuit electric, el opune o rezistenţă trecerii curentului; această rezistenţă depinde de natura metalului din care este format conductorul, de lungimea şi secţiunea lui. Rezistenţa opusă trecerii curentului electric de un cub de metal cu latura de 1 cm se numeşte *rezistenţă specifică* sau *rezistivitate*. Şi soluţiile electroliţilor au rezistivitate; ea este rezistenţa pe care o opune soluţia cuprinsă între doi electrozi, aşezaţi la distanţa de $l = 1$ cm, avînd fiecare suprafaţa de $a = 1$ cm².

Rezistivitatea se notează cu ρ şi se măsoară în $\Omega\cdot$ cm. Inversul acestei valori, $1/\rho$, se numeşte *conductibilitate specifică* sau *conductivitate*; ea se notează cu γ şi se exprimă în $\Omega^{-1}\cdot$cm^{-1}:

$$\gamma = \frac{l}{a\rho}.$$

Însă, pe cînd în cazul metalelor, conductivitatea este o caracteristică a acestora, în cazul soluţiilor de electroliţi, conductivitatea depinde de concentraţia soluţiei, şi anume, la creşterea concentraţiei, ea creşte pînă la un maxim, după care descreşte (fig. 105).

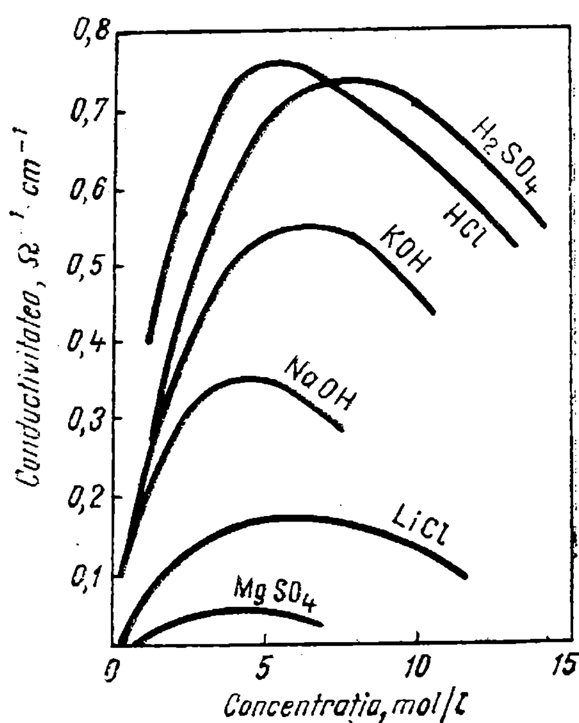


Fig. 105. Variaţia conductivităţii în funcţie de concentraţie.

Creşterea conductibilităţii specifice pînă la un maxim, o dată cu creşterea concentraţiei soluţiei, se atribuie măririi concentraţiei numărului de ioni. Concomitent se intensifică, însă, la electroliţii tari atracţia interionică, care duce la o scădere a conductibilităţii; în cazul electroliţilor slabi, o dată cu creşterea concentraţiei, scade gradul de disociere, deci concentraţia ionilor este mai mică.

[1]) Aceste valori sînt valabile pentru soluţii cu diluţie infinită, la 18°C.

După cum s-a arătat, atracția electrică între ionii pozitivi și negativi favorizează formarea norului ionic, cu sarcina rezultantă de semn opus sarcinii ionului central. La aplicarea unei forțe electromotoare, ionii tind să iasă din norii lor. Fiind însă de semn opus, între ionul central și norul lui există o atracție electrostatică, care încetinește mobilitatea ionului. Această mobilitate mai este încetinită și din cauza tendinței forței electromotoare aplicate să deplaseze norul ionic împreună cu moleculele asociate de apă de hidratare în direcție opusă celeia în care se deplasează ionul central.

Prin urmare, conductivitatea unei soluții depinde de concentrația și mobilitatea ionilor liberi; ea atinge valoarea maximă cînd numărul ionilor mobili liberi este cel mai mare.

Spre deosebire de conductorii metalici, a căror conductibilitate scade o dată cu creșterea temperaturii, la soluții de electroliți, conductibilitatea crește cu temperatura. Aceeasta se datorește în mare măsură scăderii viscozității soluției, dizolvantul opunînd o rezistență mai mică migrării ionilor. În afară de aceasta, o dată cu creșterea temperaturii crește gradul de disociere la electroliții slabi și la apă, ceea ce reprezintă o mărire a numărului de ioni, deci și a conductibilității, iar la electroliții tari, interacțiunea ionilor și, deci, formarea norilor de ioni se face în mai mică măsură.

Soluțiile care conțin ioni cu sarcină electrică mai mare conduc mai bine curentul electric decît soluțiile cu același număr de ioni care au însă sarcina electrică mai mică. De aceea, cînd trebuie comparate diferite soluții, din punctul de vedere al conductibilității, se compară soluțiile care conțin cantități de electrolit cu aceeași sarcină electrică totală, adică soluțiile de concentrații echivalente. De exemplu, conform legii a doua a lui Faraday, într-o soluție de clorură de sodiu, unei molecule-gram de NaCl îi corespund ioni Na^+ și Cl^-, care au o sarcină electrică totală de 2F. În cazul unei soluții de sulfat de sodiu, unei molecule-gram de Na_2SO_4 îi corespund ionii 2 Na^+ și SO_4^{2-}, cu o sarcină electrică totală de 4F. Prin urmare, o soluție care conține o moleculă-gram de NaCl/l (soluție 1 m) are aceeași sarcină electrică totală ca o soluție care conține 1/2 moleculă-gram de Na_2SO_4/l (soluție 0,5 m, respectiv 1 n).

Conductivitatea unei soluții care conține 1 echivalent-gram (val) de substanță dizolvată cuprinsă între doi electrozi care se găsesc la distanță de 1 cm se numește conductivitate echivalentă; ea se notează cu Λ și se exprimă în $[\Omega^{-1} \cdot cm^2]$. Relația între conductivitate și conductivitate echivalentă este:

$$\Lambda = 1\,000 \frac{\gamma}{c}$$

unde c este concentrația soluției, în val/l.

Dacă se notează cu V (cm^3), volumul soluției conținînd 1 val (echivalent-gram) de electrolit, atunci $V = 1\,000/c$ (neglijînd diferența între ml și cm^3). Ca urmare, conductivitatea echivalentă a unei soluții de electrolit se poate defini:

$$\Lambda = \gamma V,$$

adică drept produsul dintre conductivitate și volumul conținînd 1 val de elec-

trolit. (De fapt, unitățile în care se exprimă Λ sînt $\Omega^{-1}\cdot cm^2\cdot val^{-1}$, însă ultimul termen este de obicei omis, deoarece este cuprins în expresia conductivității echivalente.)

Importanța conductivității echivalente constă în faptul că este o măsură pentru capacitatea de conducere a tuturor ionilor produși de un echivalent-gram de electrolit la o concentrație dată.

Exemplu. Să se calculeze conductivitatea echivalentă a unei soluții 15 % de sulfat de sodiu știind că la temperatura respectivă conductivitatea este $0,0886 \Omega^{-1}$ cm^{-1}, iar densitatea 1,14 g/ml.

R e z o l v a r e. Se calculează întîi normalitatea soluției. Masa unui litru de soluției fiind : $M = 1\,000 \cdot 1,14 = 1\,140$ g, cantitatea de sulfat de sodiu este : $1\,140 \cdot 0,15 = 171$ g.

Deoarece masa moleculară a sulfatului de sodiu este 142, normalitatea soluției este :

$$n = \frac{171 \cdot 2}{142} = 2,4.$$

Conductivitatea echivalentă este deci :

$$\Lambda = \frac{\gamma \cdot 1000}{c} = \frac{0,0886 \cdot 1\,000}{2,4} = 36,8\ \Omega^{-1}\cdot cm^2.$$

În mod similar, *conductivitatea unei soluții care conține 1 mol de substanță dizolvată cuprinsă între doi electrozi care se găsesc la distanța de 1 cm se numește conductivitate molară.* Ea se notează cu μ și se exprimă în $[\Omega^{-1}\cdot cm^2]$.

Relația între conductivitate și conductivitate molară este:

$$\mu = 1\,000\,\frac{\gamma}{c}$$

sau :

$$\mu = \gamma V$$

în care c este concentrația soluției, în mol /l;

V — volumul soluției care conține un mol de electrolit în 1 ml.

Spre deosebire de conductivitate, care scade o dată cu creșterea diluției electrolitului, conductivitatea echivalentă, ca și conductivitatea molară, crește cu creșterea diluției electrolitului pînă la o valoare constantă. Această valoare limită se numește *conductibilitate electrică la diluție infinită* (*conductibilitate limită*).

Prin o soluție de diluție infinită nu trebuie înțeleasă deci apa pură, ci o soluție atît de diluată, încît diluări ulterioare nu mai schimbă conductivitatea echivalentă, care a atins valoarea limită.

După variația conductivității echivalente cu concentrația electrolitului se pot diferenția electroliții tari de electroliții slabi.

Electroliții la care conductivitatea echivalentă nu variază mult cu concentrația soluției sînt electroliți tari; electroliții la care conductivitatea echivalentă crește rapid cu creșterea diluției sînt electroliți slabi.

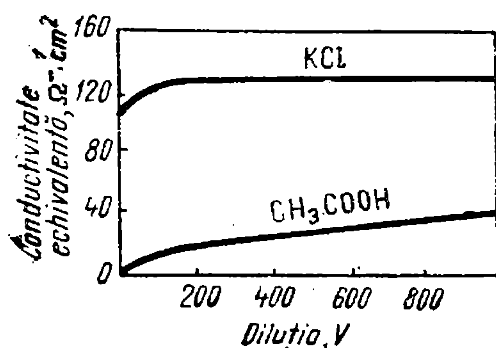


Fig. 106. Variația conductivității echivalente cu diluția soluției.

În fig. 106 se arată variația conductivității echivalente cu concentrația electrolitului în cazul clorurii de potasiu, ca exemplu de electrolit tare, și a acidului acetic, ca exemplu de electrolit slab.

Conductivitatea echivalentă (sau molară) a unei soluții fiind funcție de numărul de ioni liberi din soluție, depinde de gradul de disociere al electrolitului. Ea crește pînă cînd toate moleculele electrolitului se disociază; la o diluare mai mare nemaifiind molecule nedisociate, numărul ionilor rămîne același și deci conductivitatea echivalentă (sau molară) nu mai poate crește (s-a atins conductibilitatea electrică la diluție infinită).

Dacă se notează cu Λ conductivitatea echivalentă a unui electrolit la concentrație c și cu Λ_∞ conductivitatea echivalentă a electrolitului la diluție infinită, atunci gradul de disociere al electrolitului este dat de relația :

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}.$$

Raportul de conductibilitate, Λ/Λ_∞, este practic egal cu gradul de disociere numai în cazul electroliților slabi.

Exemplu. Să se calculeze gradul de disociere al unei soluții 10% de acid acetic a cărei densitate este 1,0126 g/l, cu conductivitatea de 0,00153 $\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$ și conductivitatea echivalentă limită de 349 $\Omega^{-1}\cdot cm^2$.

Rezolvare. Se calculează normalitatea soluției (știind că masa moleculară a acidului acetic este 60) :

$$n = \frac{1\,000 \cdot 1{,}0126 \cdot 0{,}1}{60} = 1{,}687.$$

Conductivitatea echivalentă a soluției este :

$$\Lambda = \frac{\gamma \cdot 1\,000}{c} = \frac{0{,}00153 \cdot 1\,000}{1{,}687} = 0{,}907\ \Omega^{-1}\cdot cm^2.$$

Gradul de disociere este :

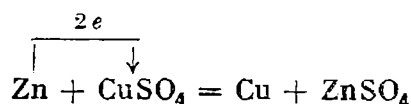
$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty} = \frac{0{,}907}{349} = 0{,}0026.$$

Deci gradul de disociere al soluției de acid acetic 10% este 0,0026.

FORȚE ELECTROMOTOARE

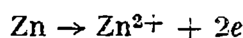
S-a arătat că prin acțiunea energiei electrice asupra soluțiilor sau topiturilor de electroliți se pot realiza transfomări chimice. Invers, este posibil să se transforme energie chimică în energie electrică.

Potențiale normale. Dacă se introduce o lamă de zinc într-o soluție de sulfat de cupru, lama de zinc se acoperă, după un timp, cu un strat de cupru, în timp ce zincul trece în soluție :

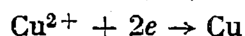


$$Zn + CuSO_4 = Cu + ZnSO_4$$

adică :



$$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e$$



$$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$$

în total :



$$Zn + Cu^{2+} = Zn^{2+} + Cu$$

Prin urmare, atomii de zinc s-au oxidat la ioni Zn^{2+} concomitent cu reducerea ionilor Cu^{2+} la atomi de cupru. Între cele două reacții parțiale are loc un transfer de electroni : de la zinc la ionii de cupru. Aceasta este posibil numai dacă există o diferență de potențial. Transferul de electroni poate fi analizat urmărind cele două reacții : oxidarea zincului și reducerea ionilor de cupru, separat.

Cînd o lamă de metal este introdusă în soluția care conține ioni ai acestui metal, lama capătă, în raport cu soluția, un potențial pozitiv sau negativ atribuit, după *Nernst*, unui schimb de ioni între metal și soluție.

Un metal manifestă tendință, mai mare sau mai mică, de a trimite ioni în soluție, adică au o presiune electrolitică de dizolvare, P ; ionii metalului din soluție au și ei o presiune osmotică, p, care se opune presiunii electrolitice de dizolvare P a metalului.

Cînd presiunea de dizolvare P a ionilor din metal este mai mare decît presiunea osmotică p a ionilor din soluție, placa de metal se încarcă negativ ca urmare a trecerii unui număr de ioni de pe metal în soluție (fig. 107). Dacă însă presiunea osmotică p a ionilor din soluție este mai mare decît

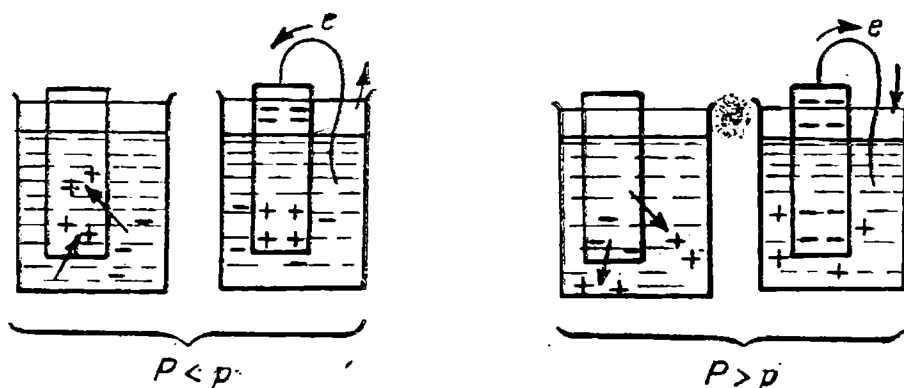


Fig. 107. Emisie de ioni din lama metalică.

presiunea de dizolvare P, atunci placa de metal se încarcă pozitiv, ca urmare a depunerii ionilor din soluție pe metal. În modul acesta, în ambele cazuri, între metal și soluție, datorită atracțiilor reciproce între sarcinile electrice de la suprafața metalului și cele din soluție, se formează un *strat dublu*

electric (fig. 107), de unde rezultă o diferență de potențial. Valoarea acestui potențial electrodinamic, E, în volți, este dată conform legii lui Nernst :

$$E = -\frac{RT}{nF}\ln\frac{P}{p}$$

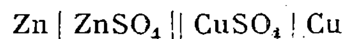
unde P este presiunea electrolitică de dizolvare a metalului ; p — presiunea osmotică a ionilor din soluție ; R — constanta gazelor perfecte (egală cu 8,313 W/s) ; T — temperatura absolută ; n — valența ionului și F = 96 500 C. Potențialul electrodului, E, depinde deci de concentrația ionilor metalului din care este confecționat electrodul.

Dacă însă cu ajutorul unui conductor metalic se leagă lama de metal cu soluția (care conține ionii de metal), atunci sarcinile ionilor de pe lamă se scurg pe conductor. Ca urmare, dacă $P>p$, o nouă cantitate de metal poate trece în soluție, iar dacă $P<p$, o nouă cantitate de ioni din soluție se depun pe metal (fig. 107).

Dacă presiunea de dizolvare P a ionilor din metal este egală cu presiunea osmotică p a ionilor din soluție, atunci nu se creează potențial între metal și soluție.

Cînd o lamă de cupru este introdusă într-o soluție de sulfat de cupru, $CuSO_4$, presiunea de dizolvare P a ionilor din metal fiind mai mică decît presiunea osmotică p a ionilor de cupru din soluție, lama de cupru se încarcă pozitiv. Cînd o lamă de zinc este introdusă într-o soluție de sulfat de zinc, $ZnSO_4$, presiunea de dizolvare P a ionilor din metal fiind mai mare decît presiunea osmotică p a ionilor de zinc din soluție, lama de zinc se încarcă negativ.

Dacă lama de zinc, introdusă în soluția de sulfat de zinc, și lama de cupru, introdusă în soluția de sulfat de cupru, sînt legate între ele printr-un conductor metalic exterior, iar cele două soluții sînt învecinate printr-un perete poros, electronii de pe placa de zinc trec prin conductor pe placa de cupru ; în modul acesta se generează curent electric (care poate fi măsurat cu un galvanometru introdus în circuit). Dispozitivul descris este *elementul galvanic a lui Daniel* (fig. 108). Acest generator de curent electric se notează în modul următor :


Zn | $ZnSO_4$ || $CuSO_4$ | Cu

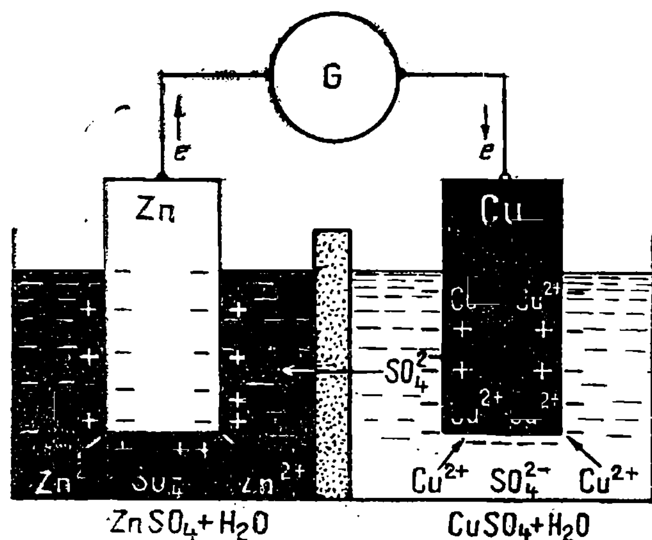


Fig. 108. Elementul galvanic Daniel.

(O linie verticală reprezintă limita de fază metal-soluție, iar două linii, peretele poros.) Elementul galvanic se mai numește și *pilă electrică*.

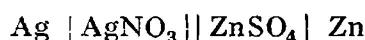
Electrodul la care are loc fenomenul de oxidare, unde deci există

un exces de electroni, este considerat *electrod negativ* şi formează *anodul*[1]) pilei; electrodul la care are loc fenomenul de reducere, deci o acceptare de electroni, este considerat *electrodul pozitiv* şi formează *catodul* pilei. La elementul Daniel zincul este polul negativ (*anodul*) şi cuprul, polul pozitiv (*catodul*).

Există şi alte tipuri de pile electrice. Astfel, dacă în locul zincului se foloseşte o lamă de argint în soluţie de azotat de argint, $AgNO_3$:


Ag | $AgNO_3$ || $CuSO_4$ | Cu

cuprul trece în soluţie; electronii trec de la cupru la argint, unde sînt acceptaţi de ionii de argint din soluţie, care se depun ca metal pe electrodul de argint. În mod similar, la sistemul:


Ag | $AgNO_3$ || $ZnSO_4$ | Zn

electronii trec de la zinc la argint; zincul trece în soluţie şi ionii de argint se depun ca metal.

Diferenţa de potenţial între lama de metal (devenită electrod în elementul galvanic) şi *soluţia care conţine metalul sub formă de ioni, se numeşte potenţial de electrod al metalului.* Acesta este o măsură a capacităţii metalului de a ceda electroni, adică a activităţii chimice în reacţiile lui în soluţii. De aceea, măsurînd potenţialele metalelor la concentraţii egale ale soluţiilor ionilor lor, se poate caracteriza activitatea chimică a metalelor.

Cum potenţialele de electrod ale metalelor nu se pot măsura direct, se măsoară diferenţa de potenţial între doi electrozi metalici diferiţi, introduşi fiecare în soluţia electrolitului său.

Comparînd potenţialele metalelor cu potenţialul unui metal ales de referinţă, se obţin potenţiale relative ale metalelor. Ca electrod de referinţă se foloseşte de obicei *electrodul standard* (*normal*) *de hidrogen* (un electrod de platină înconjurat de hidrogen la presiunea de 1 At, introdus într-o soluţie de acid sulfuric 2n; potenţialul electrodului standard de hidrogen este considerat zero).

Diferenţa de potenţial între un electrod de metal introdus în soluţia unui electrolit al său (care conţine un ion-gram de metal la litru) şi *electrodul standard de hidrogen reprezintă potenţialul standard de electrod al metalului.*

Semnul potenţialului standard de electrod este stabilit convenţional. În general se notează cu semnul + potenţialul unui electrod al cărui metal se oxidează cînd electrodul este cuplat cu un electrod de hidrogen standard[2]). (În acest sistem de notare, semnul potenţialului de electrod nu are nici o legătură cu sarcina electrică a electrodului.)

Seria tensiunilor electrochimice. Prin aşezarea elementelor după ordinea crescîndă a potenţialelor standard de electrod se obţine seria tensiunilor electrochimice (v. tabela 20).

---

[1]) Invers ca la celula de electroliză.

[2]) În alt sistem convenţional de notare, semnul potenţialului de electrod se consideră semnul sarcinii pe care o are metalul în raport cu soluţia.

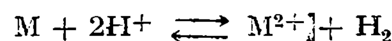
Valorile indicate în tabelă sînt potențiale de oxidare, deoarece corespund procesului $M \rightarrow M^{+} + e^{-}$. În cazul metalelor, la începutul seriei tensiunilor electrochimice se găsesc acele metale care se pot oxida cu ușurință, adică trec în soluție ca ioni, pe cînd la sfîrșitul seriei sînt metalele care se pot reduce cu ușurință.

Tabela 20

Potențiale standard (la 25°C) (în scara de hidrogen = 0)

Cationi		*Anioni*	
K/K^{+}	+ 2,92 volți	H_2/H^{+}	± 0,00
Ca/Ca^{2+}	+ 2,80	Cu/Cu^{2+}	— 0,34
Na/Na^{+}	+ 2,71	Hg/Hg^{2+}	— 0,79
Mg/Mg^{2+}	+ 2,34	Ag/Ag^{+}	— 0,80
Al/Al^{3+}	+ 1,67	Pt/Pt^{2+}	— 1,20
Mn/Mn^{2+}	+ 1,10	Au/Au^{3+}	— 1,30
Zn/Zn^{2+}	+ 0,76	*Anioni*	
Fe/Fe^{2+}	+ 0,44	S/S^{2-}	— 0,51
Cd/Cd^{2+}	+ 0,41	O_2/OH^{-}	— 0,40
Ni/Ni^{2+}	+ 0,28	J_2/J^{-}	— 0,54
Sn/Sn^{2+}	+ 0,14	Br_2/Br^{-}	— 1,07
Pb/Pb^{2+}	+ 0,13	Cl_2/Cl^{-}	— 1,36
		F_2/F^{-}	— 2,85

Numai metalele care sînt așezate înaintea hidrogenului (notate în lucrare cu potențiale de electrod pozitive) pot ceda electroni trecînd în soluție ca ioni; de aceea, ele reacționează cu acizi cu dezvoltare de hidrogen:



$$M + 2H^{+} \rightleftarrows M^{2+} + H_2$$

Tot așa, și nemetalele pot fi cuprinse în seria tensiunilor electrochimice. Dintre nemetale, fluorul avînd potențialul standard cel mai mare, este cel mai puternic oxidant. Ionii nemetalelor au rol de reducători.

În principiu se pot stabili potențiale standard pentru orice reacție chimică la care participă ioni.

În orice element galvanic, la un electrod are loc oxidare, iar la celălalt electrod, reducere. Prin urmare, forța electromotoare a elementului galvanic este egală cu suma algebrică al potențialului de oxidare al unui electrod și al potențialului de reducere al celuilalt electrod. Deoarece potențialul de reducere al unui electrod este egal cu potențialul de oxidare al aceluiași electrod, însă cu semn invers, rezultă că forța electromotoare a elementului este echivalentă cu diferența celor două potențiale de oxidare:

$$E = e_{+} - e_{-}$$

De exemplu, în cazul elementului Daniel ($Zn/Zn^{2+} = + 0,76$ V; $Cu/Cu^{2+} = - 0,34$ V), forța electromotoare este: $E = (+ 0,76) - (- 0,34) = 1,10$ V.

În fig. 109 sînt arătate schematic potențialele de oxidare standard ale unor metale, respectiv forțele electromotoare ale unor elemente galvanice (Ag-Cu; Ag-H; Ag-Zn; Cu-H; Cu-Zn; H-Zn).

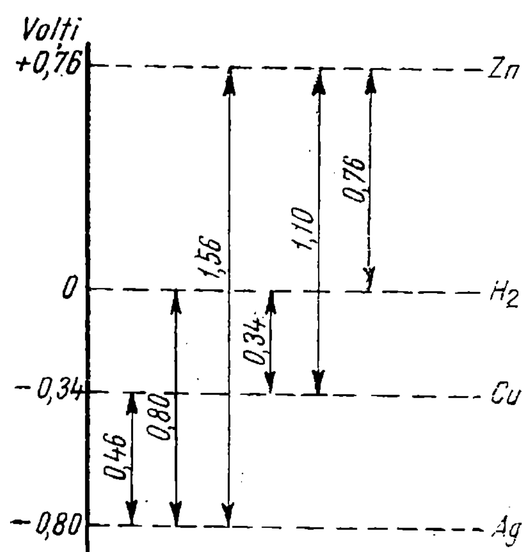


Fig. 109. Potențialele standard și forțele electromotoare ale unor elemente galvanice.

Descărcarea ionilor. Dacă un element galvanic se leagă prin polii de acelaşi semn cu o sursă exterioară de curent a cărei forţă electromotoare este astfel potrivită încît să echilibreze forţa electromotoare a elementului galvanic, ceea ce înseamnă că nu se produce trecere de curent, atunci în element nu mai are loc o reacţie chimică.

Dacă forţa electromotoare exterioară este micşorată foarte mult, atunci curentul electric va trece din elementul galvanic spre exterior şi deci va avea loc o reacţie chimică, proporţional cu cantitatea de electricitate produsă.

Dacă forţa electromotoare exterioară este, însă, mai mare decît aceea a elementului galvanic, atunci curentul trece în sens invers şi procesele chimice care au loc în element sînt inversate. Aceastea sînt condiţiile pe care trebuie să le îndeplinească o *pilă reversibilă*. De exemplu, în cazul elementului Daniel, dacă forţa electromotoare exterioară este mai mică decît a elementului galvanic, atunci reacţia din pilă este :



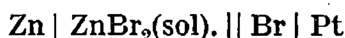
$$Zn + Cu^{2+} = Zn^{2+} + Cu$$

Cînd forţa electromotoare exterioară este mai mare decît aceea a elementului galvanic, atunci reacţia din pilă este :



$$Cu + Zn^{2+} = Cu^{2+} + Zn$$

Astfel, dacă, de exemplu, unui element galvanic :



$$Zn \mid ZnBr_2(sol). \| Br \mid Pt$$

cu o forţă electromotoare proprie de 1,83 V (provenită din însumarea potenţialului de oxidare a zincului şi a potenţialului de reducere a bromului ; v. tabela 20) i se aplică o forţă electromotoare exterioară puţin mai mare de 1,83 V, atunci procesul se inversează : ionii Zn^{2+} se descarcă sub formă de Zn pe catod, iar ionii Br^- se neutralizează punînd în libertate Br_2 la anod, adică se produce electroliza soluţiei de bromură de zinc.

Forţa electromotoare exterioară minimă care trebuie aplicată la doi electrozi în electrolit pentru a produce o descompunere continuă electrolitică se numeşte tensiune de descompunere.

Tensiunea de descompunere este formată din potenţialele care trebuie aplicate celor doi electrozi. *Potenţialul la care începe la electrod o depunere continuă de substanţă (sau descărcare de ioni) reprezintă potenţialul de descărcare sau potenţialul de depunere la electrod.*

Dacă un electrolit conţine un număr de diferiţi ioni pozitivi şi negativi, atunci la electroliză *fiecare specie de ioni se descarcă pe electrozi numai la potenţialul său specific.*

Procese catodice. Dacă se măreşte forţa electromotoare exterioară aplicată unei celule electrolitice, dintre cationii existenţi în soluţie se descarcă întîi cei cu potenţialul de oxidare cel mai mic (potenţialul de reducere cel mai mare). De aceea, la concentraţii ionice echivalente, metalele de la sfîrşitul seriei tensiunii electrochimice se depun înaintea celor de la începutul seriei. Ionii metalelor situate după hidrogen în seria tensiunilor

(ca : Cu, Hg, Ag, Pt, Au) se descarcă mai ușor decît ionii H^+ ; de aceea, în timpul electrolizei se vor depune pe catod metalele respective. Ionii metalelor situate înaintea hidrogenului în seria tensiunilor (ca : K, Na, Ca, Mg, Al) se descarcă mai greu decît ionii H^+ ; de aceea, în timpul electrolizei pe catod se va pune în libertate hidrogenul (și nu metalul).

În general, dacă o soluție conține mai mulți cationi, *procesele catodice succesive se produc în ordinea creșterii potențialelor de oxidare*. De exemplu, la electroliza unei soluții conținînd ioni Zn^{2+} și Cu^{2+} în concentrații echivalente, întîi se descarcă ionii Cu^{2+} (cu potențial de oxidare de $-0{,}34$ V); dacă se mărește apoi tensiunea aplicată, se depune zincul (care are potențialul de oxidare de $+0{,}76$ V). Acesta este principiul după care se separă metalele prin electroliză.

Procese anodice. Comportarea ionilor la anod este în general similară celei de la catod. Cum reacția care se produce la anod este oxidare, anionii hidracizilor (de exemplu J^-, Br^-, Cl^-, S^{2-}) se descarcă înaintea ionilor OH^- ai apei[1]) ; de aceea, ei se separă la anod. Astfel, dacă se supune la electroliză o soluție normală de iodură de potasiu, KJ, care conține ioni J^- (cu potențial de oxidare standard $-0{,}54$ V) și ioni OH^- (cu potențialul de oxidare standard $-0{,}80$ V) proveniți de la disociația apei, se vor descărca întîi ionii J^-. Anionii oxoacizilor (de exemplu SO_4^{2-}, NO_3^-) se descarcă după ionii OH^- ai apei. Prin unirea a două grupe OH, rezultate datorită descărcării ionilor OH^- la anod, se formează oxigen, care se degajă :



$$2OH^- = H_2O = 1/2\ O_2$$

În general, dacă o soluție conține mai mulți anioni, *procesele anodice succesive au loc în ordinea descreșterii potențialelor de oxidare.*

Transportul curentului și descărcarea ionilor. Trebuie să se facă o distincție între ionii care transportă curentul electric spre electrozi și cei care se descarcă la electrozi. Transportul curentului depinde de concentrațiile și vitezele diferitelor specii de ioni prezenți în soluție ;potențialul de descărcare depinde de potențialul reversibil în soluția dată a unui anumit ion descărcat. De exemplu, în soluția de sulfat de cupru curentul electric este transportat la anod aproape exclusiv de către ionii SO_4^{2-} și în foarte mică măsură de ionii OH^-, iar spre catod, în mare măsură de ioni H^+ și mai puțin de ionii Cu^{2+}. Totuși, numai ionii Cu^{2+} se descarcă la catod, iar la anod se descarcă ionii OH^-.

Exemple de procese de electrod. În cele ce urmează se vor analiza unele procese de electrod în cazul electrolizei în soluție.

a) Cînd se supune electrolizei o soluție de clorură de cupru :



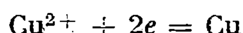
$$CuCl_2 \rightleftarrows Cu^{2+} + 2Cl^-$$

spre catod se vor îndrepta ionii Cu^{2+} și ioni H^+ proveniți (în număr redus) prin disociația apei, iar spre anod, ionii Cl^- și ionii OH^- ai apei.

---

[1]) v. „Supratensiune“.

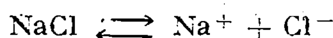
La catod, ionii Cu^{2+} se descarcă înaintea ionilor H^+ și se depune cupru metalic :


$$Cu^{2+} + 2e = Cu$$

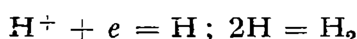
La anod, ionii Cl^- se descarcă înaintea ionilor OH^- ai apei și se degajă clor gazos :


$$Cl^- - e = Cl ; \ 2Cl = Cl_2$$

b) Dacă printr-o soluție de clorură de sodiu :


$$NaCl \rightleftarrows Na^+ + Cl^-$$

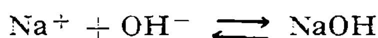
se trece un curent electric, ionii Cl^- migrează spre anod, iar ionii Na^+ spre catod. Ca și în exemplul precedent, la anod, ionii Cl^- se descarcă trecînd în atomi și apoi în molecule. La catod, însă, nu se separă sodiul, ci se dezvoltă hidrogen, provenit de la disociația apei (potențialul de descărcare al ionilor H^+ fiind mai mic decît al ionilor Na^+) :


$$H^+ + e = H ; \ 2H = H_2$$

Pentru restabilirea echilibrului :


$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$$

noi cantități de apă disociază în mod continuu. Cum în jurul catodului există și o cantitate echivalentă de ioni Na^+, rămași în urma îndepărtării ionilor Cl^- (prin descărcarea la anod), se formează hidroxidul de sodiu, care rămîne în soluție :


$$Na^+ + OH^- \rightleftarrows NaOH$$

Prin urmare, prin electroliza unei soluții de clorură de sodiu se obțin la anod clorul, ca produs principal al electrolizei, iar la catod hidrogenul și hidroxidul de sodiu, ca produse secundare ale electrolizei.

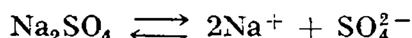
c) Dacă se supune electrolizei o soluție de sulfat de cupru :


$$CuSO_4 \rightleftarrows Cu^{2+} + SO_4^{2-}$$

la catod se va depune cuprul metalic, ca și în cazul electrolizei clorurii cuprice. La anod însă, ionii SO_4^{2-} rămîn în soluție, potențialul lor de descărcare fiind mai mare decît al ionilor OH^-. Prin descărcarea ionilor OH^- rezultă apă și oxigen (care se degajă). Ionii SO_4^{2-} rămași în soluție, împreună cu numărul echivalent de ioni H^+ (proveniți prin disociația apei la anod), formează acid sulfuric.

Prin urmare, prin electroliza sulfatului de cupru, la catod se depune cuprul (produs primar al electrolizei) și la anod se dezvoltă oxigen, concomitent cu acumularea de acid sulfuric (produse secundare ale electrolizei).

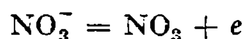
d) În cazul electrolizei unei soluții de sulfat de sodiu :


$$Na_2SO_4 \rightleftarrows 2Na^+ + SO_4^{2-}$$

ținîndu-se seama de potențialele de descărcare ale ionilor Na^+ și SO_4^{2-} față de cele ale ionilor H^+ și OH^- ai apei, la anod, procesul va fi identic cu cel

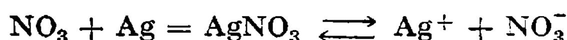
al electrolizei soluției de sulfat de cupru, adică formarea acidului sulfuric şi degajarea concomitentă de oxigen, iar la catod, procesul va fi identic cu cel al electrolizei soluției de clorură de sodiu, adică formarea hidroxidului de sodiu şi degajarea concomitentă de hidrogen.

Reacția între electrozi și soluție. În exemplele date s-a considerat că natura electrozilor nu intervine în procesele electrolizei. Trebuie notat însă, că descărcarea ionilor este influențată şi de natura electrozilor. Dacă, de exemplu, se supune electrolizei o soluție de azotat de argint, iar electrozii sînt din argint, la catod se depune argint ; la anod însă, are loc o reacție secundară între radicalul NO_3 rezultat prin descărcarea ionilor NO_3^- (reacția primară) :



$$NO_3^- = NO_3 + e$$

şi argintul din care este confecționat anodul :



$$NO_3 + Ag = AgNO_3 \rightleftarrows Ag^+ + NO_3^-$$

Ca urmare, anodul se consumă ; argintul trece în soluție şi este transportat la catod, pe care se depune, în timp ce cantitatea de azotat de argint din soluție rămîne neschimbată.

Dacă argintul din care este format anodul nu este pur, la tensiunea de curent aplicată pentru descărcarea argintului, impuritățile nu sînt transportate la catod, ci se depun la fundul celulei electrolitice sub formă de nămol ; la catod se depune argint în stare foarte pură. De aceea, metoda este folosită la rafinarea unor metale cum sînt : cuprul, plumbul, zincul, argintul etc.

Pe baza reacției cu electrozii se efectuează şi acoperirea suprafețelor metalice cu alt metal, metodă cunoscută sub numele de *galvanostegie.* Obiectul metalic ce trebuie acoperit formează catodul, iar metalul care trebuie să formeze stratul acoperitor, anodul ; electrolitul este o sare a metalului anodului. Nichelarea, cromarea, aurirea, argintarea etc. sînt aplicații curente ale galvanostegiei ; ele au o deosebită importanță în protecția metalelor contra coroziunii.

Pentru reproducerea în metal a unor obiecte, se acoperă un model de ceară cu grafit (pentru a deveni bun conducător de electricitate) şi se introduce în soluția unei săruri a metalului ce trebuie depus ; el formează catodul. Drept anod se foloseşte o placă din metalul pur. În timpul electrolizei, pe model se depune un strat de metal, care se dezlipeşte apoi de pe modelul de ceară. Metoda se numeşte *galvanoplastie.*

Un alt elemplu de reacție cu electrozi se întîlneşte la fabricarea aluminiului prin electroliza oxidului de aluminiu în topitură. Electrozii de grafit reacționează cu oxigenul rezultat prin electroliză și se formează oxizi de carbon. Aşa se explică consumul mare de electrozi în timpul fabricației.

Polarizarea electrozilor. Cînd o soluție a unui electrolit este supusă electrolizei între electrozi de platină, atunci la electrozi are loc o depunere de metal sau eliberare de gaz ; în modul acesta, electrodul respectiv capătă

un potenţial anumit, care depinde de natura metalului depus sau a gazului eliberat. Electrozii sînt *polarizaţi* şi alcătuiesc împreună cu electrolitul un element galvanic care posedă o anumită forţă electromotoare, numită *forţa electromotoare de polarizare*. Aceasta acţionează în sens opus forţei electromotoare aplicate.

Dacă hidrogenul este eliberat la catod, polarizarea poate fi evitată prin prezenţa unui agent oxidant la catod. Tot aşa, la eliberarea oxigenului la anod, polarizarea poate fi prevenită prin prezenţa unui agent reducător. Asemenea substanţe se numesc *depolarizanţi*. De exemplu, bioxidul de mangan, MnO_2, are funcţie de depolarizant în elementul galvanic Leclanché.

Supratensiunea. Orice metal care are un potenţial de oxidare mai mare decît hidrogenul (v. ,,Seria tensiunilor electrochimice") nu ar trebui să se depună pe cale electrolitică din soluţia sării sale apoase, cînd hidrogenul este prezent. Totuşi, de ex., zincul poate fi depus electrolitic dintr-o soluţie slab acidă. Cauza este formarea unei *supratensiuni* dacă în timpul electrolizei are loc o degajare de gaze. Ca exemplu se presupune că o soluţie de oxoacid este supusă electrolizei, cu electrozi de platină, cînd rezultă hidrogen şi oxigen. Aceştia, în contact cu electrozii de platină, formează un element galvanic a cărui forţă electromotoare este de circa 1,2 V. Dacă electrozii ar acţiona ca electrozi ai unei pile reversibile, ar trebui ca electroliza unei soluţii normale de acid, adică degajarea de hidrogen şi de oxigen, să se producă la o tensiune de 1,2 V, ceea ce nu corespunde realităţii. S-a constatat că potenţialul de descompunere este mult diferit de 1,20 V, şi anume este de 1,7 V. În general, orice electrod este polarizat şi potenţialul său este mai mare decît valoarea calculată. *Diferenţa între potenţialul de electrod la care are loc dezvoltarea de gaz şi potenţialul reversibil teoretic pentru aceeaşi soluţie se numeşte supratensiune (supravoltaj).*

Deci, tensiunea de descompunere a unui electrolit este formată din forţa electromotoare E, din supratensiunea anodică η_A şi cea catodică η_C:

$$E_{desc} = E + \eta_A - \eta_C.$$

Supratensiunea depinde de mai mulţi factori : concentraţia şi natura substanţelor care se separă, natura şi starea suprafeţei electrozilor, densitatea de curent, temperatura, prezenţa de impurităţi în soluţie etc. De exemplu, la electroliza unei soluţii normale de acid sulfuric, dacă se foloseşte drept electrod o placă de platină, supratensiunea catodică este 0,09 V ; în cazul argintului este 0,15 V ; al cuprului 0,23 V ; al plumbului, 0,64 V ; al zincului 0,70 V.

Producerea supratensiunii catodice corespunde unei creşteri a concentraţiei hidrogenului la electrod şi, deci, a creşterii capacităţii reducătoare a acestuia. Metalele cu puncte de topire joase au în general supratensiuni mari.

Supratensiunea este un factor de care trebuie să se ţină seamă în procesele de electroliză. De exemplu, prin electroliza unei soluţii de clorură de sodiu se obţine clor şi hidroxid de sodiu, concomitent cu hidrogen. După

seria tensiunilor electrochimice, ionii OH^- au un potenţial de oxidare mai mare decît al ionilor Cl^-; deci ar trebui să se degaje la anod oxigen şi nu clor. Clorul are însă o supratensiune aproape nulă, pe cînd dezvoltarea de oxigen este însoţită de o supratensiune ridicată (0,6 V); de aceea ordinea celor două procese anodice se inversează şi degajarea de clor se produce preferenţial.

EXERCIŢII

1. Ştiind că constanta de disociere a unui electrolit la 25°C este $1{,}4 \cdot 10^{-3}$, să se calculeze gradul de disociere al unei soluţii 0,5 m de electrolit.

R : 0,052.

2. Să se calculeze gradul de disociere al unor soluţii 1m, 0,1m şi 0,01 m de acid acetic la 25°C, ştiind că constanta de disociere a acidului acetic este $1{,}76 \cdot 10^{-5}$.

R : 0,0041 ; 0,0124 ; 0,0411.

3. Să se calculeze activitatea ionilor hidroxid, OH^-, într-o soluţie care conţine 0,5 g hidroxid de bariu în 200 ml apă, ştiind că au coeficientul de activitate 0,71.

R : 0,0207 ioni-g/l.

4. Să se calculeze *p*H-ul unei soluţii 0,18 n de amoniac, a cărei constantă de disociere este 0,01 ($K_{H_2O} = 1 \cdot 10^{-14}$).

R : 11,28.

5. Ştiind că *p*H-ul unui acid monobazic la 20°C este 2,43, să se calculeze constanta de disociere a acidului.

R : $1{,}43 \cdot 10^{-4}$.

6. Ştiind că produsul de solubilitate a sulfatului de argint, Ag_2SO_4, este $7 \cdot 10^{-5}$, să se calculeze solubilitatea sării (în mol/l şi g/l).

R : $2{,}6 \cdot 10^{-2}$ mol/l; 8,1 g/l.

7. Cîte grame de cupru se obţin cînd un curent de 2,5 A trece timp de o oră printr-o soluţie de sulfat de cupru?

R : 2,96 g Cu.

8. Să se calculeze consumul de energie electrică pentru obţinerea a 100 kg clorat de potasiu, $KClO_3$, prin oxidarea anodică a clorurii de potasiu, KCl, tensiunea fiind de 4,6 V, iar randamentul de curent 82%.

R : 735,8 kWh.

9. Să se calculeze consumul de energie electrică pentru obţinerea clorului necesar fabricării a 100 m^3 acid clorhidric gazos, HCl, tensiunea în celula de electroliză fiind de 3,6 V, iar randamentul de curent 88%.

R : 489 kWh.

10. Într-o instalaţie pentru obţinerea aluminiului prin electroliza topiturii de oxid de aluminiu, Al_2O_3, se obţin anual 16 522 t aluminiu din 196 celule montate în serie. Intensitatea medie a curentului este 32,75 kA. Să se calculeze cantitatea de aluminiu obţinută în fiecare celulă, pe oră, cum şi randamentul de curent.

R : 9,623 kg/h ; 87,5%.

11. Suprafaţa unui obiect metalic de 250 cm^2 trebuie acoperită cu un strat de nichel cu grosimea de 0,02 mm. Cît timp trebuie să se treacă un curent de 2,5 A prin soluţia unei sări de nichel dacă randamentul de curent este 85%? (Densitatea nichelului este 9,0 gf/cm ^{3}.)

R : 116 min.

12. Să se calculeze conductivitatea echivalentă a unei soluţii 20% de acid sulfuric a cărei densitate este 1,140 g/ml şi conductivitate $0{,}6527\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$.

R : 140,4 $\Omega^{-1}\cdot cm^2$.

18

CLASIFICAREA COMBINAȚIILOR ANORGANICE

Combinațiile (compușii) anorganice, naturale sau artificiale, după compoziția și proprietățile lor caracteristice, se clasifică în : *oxizi*, *acizi*, *baze* și *săruri*.

OXIZI

Structură. *Oxizii sînt compuși binari ai oxigenului.* În moleculele oxizilor, atomul de oxigen este legat cu ambele lui valențe de alt element. Principial, oxizii pot fi considerați derivați ai apei, presupunînd că cei doi atomi de hidrogen ai apei sînt înlocuiți cu cantități echivalente de alți atomi : H_2O, Cl_2O, Na_2O.

Oxizii nu trebuie confundați cu *peroxizii*. Moleculele peroxizilor conțin doi atomi de oxigen legați direct între ei formînd o *grupă peroxo* sau *grupă peroxidică*, $-O-O-$. Grupa $-O-O-$ este caracteristică apei oxigenate și derivaților ei.

Formula generală. Formula generală a unui oxid este R_2O, în care R reprezintă un element monovalent. De exemplu : Na_2O, MgO, Al_2O_3, CO_2, N_2O_5, SO_3

Nomenclatura. Denumirea generală a unui compus al oxigenului cu un element este *oxid*. De exemplu : *oxid* de calciu,*oxid* de fier etc. La elementele care formează oxizi diferiți, proporțiile stoechiometrice între componente sînt indicate prin prefixele *mono*, *bi*, *tri*, *tetra*, *penta*, *hexa* etc. legate de numele elementului la care se referă. De exemplu : NO, *mono*xid *de azot*, NO_2, *bi*oxid de azot ; N_2O_3, *tri*oxid de azot ; N_2O_4 *tetra*oxid (tetroxid) de azot, N_2O_5, *penta*oxid (pentoxid) de azot. (Prefixul *mono* poate fi în general omis.)

Proporțiile dintre componentele unui oxid mai pot fi indicate, după modul general, prin numere romane reprezentînd numărul de oxidare sau valența stoechiometrică a elementului, scrisă în paranteză imediat după

numerele acestuia. De exemplu FeO : oxid de fier (II) ; Fe_2O_3 : oxid de fier (III) ; Fe_3O_4 : oxid de fier (II) și (III).

Se mai obişnueşte ca la oxizii acelor elemente care prezintă două valențe deosebite, să se indice prin terminațiile *ic* sau *os*, adăugate la numele elementului, în care din aceşti oxizi elementul are valența superioară sau inferioară. De exemplu : FeO : oxid fer*os* ; Fe_2O_3 : oxid fer*ic* ; Cu_2O : oxid cupr*os* ; CuO : oxid cupr*ic*.

Clasificare. După comportarea lor în reacție cu apa, oxizii se clasifică în : *anhidride* şi *oxizi indiferenți.*

Anhidridele sînt oxizii care reacționează cu apa formînd hidroxizi. După caracterul hidroxidului rezultat se deosebesc : *oxizi acizi* (*anhidride acide*) şi *oxizi bazici* (*anhidride bazice*).

Oxizii acizi sînt oxizii care prin combinare cu apa formează un acid. Exemple de oxizi acizi sînt SO_2, SO_3, P_2O_5, CO_2, care prin combinare cu apa formează acizii H_2SO_3, H_2SO_4, H_3PO_4, H_2CO_3 :



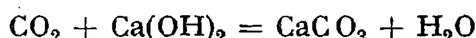
$$SO_2 + H_2O = H_2SO_3$$

Tot oxizi acizi sînt considerați şi oxizii care, deşi nu reacționează direct cu apa, rezultă prin deshidratarea unui acid, ca de exemplu, SiO_2, care rezultă prin deshidratarea acidului silicic H_4SiO_4 :



$$H_4SiO_4 = SiO_2 + 2H_2O$$

Oxizii acizi reacționează cu bazele formînd o sare şi apă ; de exemplu :



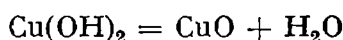
$$CO_2 + Ca(OH)_2 = CaCO_3 + H_2O$$

Oxizii bazici sînt oxizii care prin combinare cu apa formează o bază. Exemple de oxizi bazici sînt : Na_2O, CaO, MgO, BaO, care, prin combinare cu apa, formează bazele : $NaOH$, $Ca(OH)_2$, $Mg(OH)_2$, $Ba(OH)_2$:



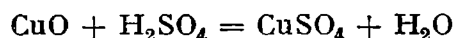
$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2$$

Tot oxizi bazici sînt considerați şi oxizii care, deşi nu reacționează direct cu apa, rezultă prin deshidratarea unei baze, ca de exemplu CuO, care rezultă prin deshidratarea hidroxidului de cupru :



$$Cu(OH)_2 = CuO + H_2O$$

Oxizii bazici reacționează cu acizii formînd o sare şi apă ; de exemplu :



$$CuO + H_2SO_4 = CuSO_4 + H_2O$$

Majoritatea oxizilor de metale se comportă ca anhidride de baze. Există însă şi oxizi metalici care au caracter de anhidride acide, de exemplu trioxidul de crom, CrO_3, sau heptoxidul de mangan, Mn_2O_7.

Oxizii amfoteri (*oxizii amfiprotici*) sînt oxizii care prin combinare cu apă formează sau o bază sau un acid, în funcție de condiții. Exemplu de oxid amfoter este oxidul de aluminiu, Al_2O_3, căruia îi corespunde hidroxidul $Al(OH)_3$, care poate disocia atît ca acid, cît şi ca bază.

Oxizii indiferenți sînt acei oxizi care nu sînt nici anhidride de baze, nici anhidride de acizi, ca de exemplu CO, N_2O.

Proprietăți. Oxizii sînt, în general, substanțe stabile la încălzire; numai oxizii metalelor nobile se descompun prin slabă încălzire. Majoritatea oxizilor pot fi reduși, prin încălzire cu hidrogen sau cărbune, la elementul de la care provin.

Metode generale de obținere. Oxizii se pot obține, în general, prin două metode:

a) *Combinarea elementelor cu oxigenul.* Aceasta este o metodă directă și reprezintă de fapt oxidarea obișnuită a substanțelor simple. De exemplu: arderea cărbunelui, cînd rezultă oxizii de carbon; arderea sulfului cu formare de bioxid de sulf; arderea fosforului pînă la pentoxid de fosfor; sinteza apei.

b) *Descompunerea unor compuși care conțin oxigen în moleculă.* Aceasta este o metodă indirectă, deoarece se pornește de la o combinație a elementului respectiv care conține oxigen în moleculă și se descompune ușor. De exemplu, pentru obținerea oxidului de calciu nu se recurge la oxidarea calciului, acesta fiind un metal scump, ci la descompunerea, la temperatură înaltă, a carbonatului de calciu:



$$CaCO_3 = CO_2 + CaO$$

Oxizii metalelor prețioase: argint, aur, platină, nu se obțin de altfel decît prin metode indirecte. De exemplu, oxidul de argint se obține prin descompunerea carbonatului de argint:



$$Ag_2CO_3 = Ag_2O + CO_2$$

ACIZI

Structura. În lumina teoriei disociației electrolitice, *acizii sînt substanțe care conțin în moleculă hidrogen și care disociază în soluție apoasă punînd în libertate ca ioni pozitivi numai ioni de hidrogen*:



$$HR \rightleftarrows H^+ + R^-$$

De exemplu:



acidul clorhidric: $HCl \rightleftarrows H^+ + Cl^-$

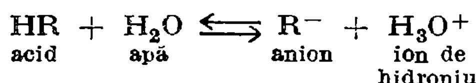


acidul sulfuric: $H_2SO_4 \rightleftarrows 2H^+ + SO_4^{2-}$



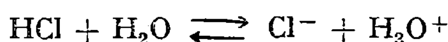
acidul fosforic: $H_3PO_4 \rightleftarrows 3H^+ + PO_4^{3-}$

Cum în apă nu pot exista ioni de hidrogen liberi, adică protoni, ci numai ioni de hidroniu, H_3O^+, *acizii pot fi definiți drept substanțe care prin schimb de protoni cu apa pot forma ioni de hidroniu*, H_3O^+:



$$\underset{\text{acid}}{HR} + \underset{\text{apă}}{H_2O} \leftrightarrows \underset{\text{anion}}{R^-} + \underset{\text{ion de hidroniu}}{H_3O^+}$$

De exemplu:



$$HCl + H_2O \rightleftarrows Cl^- + H_3O^+$$

Acest proces reprezintă disociația electrolitică a acizilor. Reacția conduce la un echilibru care este deplasat spre formare de ioni de hidroniu cînd diluația acidului este mai mare. (În practică se folosește deseori simbolul H^+ pentru H_3O^+.)

Clasificare. După compoziția lor, acizii se pot clasifica în : *hidracizi* și *oxoacizi* (sau *acizi oxigenați*).

Hidracizii sînt acizi binari, în care hidrogenul protonic este legat direct de un atom central, X—H ; de exemplu, acidul clorhidric, HCl, acidul sulfhidric, H_2S.

Oxoacizii sînt acizi poliatomici ce conțin hidrogenul protonic legat de oxigen, care la rîndul lui este legat de atomul central, R-O-H ; de exemplu acidul azotic, HNO_3, acidul sulfuric, H_2SO_4.

Prin încălzire, oxoacizii se descompun în oxidul metalului respectiv (anhidrida acidă) și apă. De exemplu :

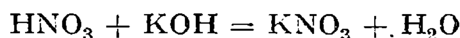
acidul fosforic : $2H_3PO_4 = P_2O_5 + 3H_2O$

sau acidul sulfuros : $H_2SO_3 = SO_2 + H_2O$

Hidracizii neavînd oxigen în moleculă, nu dau anhidride prin descompunere.

După numărul de atomi de hidrogen înlocuibili din moleculă, acizii se pot clasifica în *acizi monobazici* sau *acizi monoprotici*, *bibazici* (*diprotici*), *tribazici* (*triprotici*). De exemplu, acidul clorhidric, HCl, este un acid monobazic (monoprotic) ; acidul fosforic, H_3PO_4, este un acid tribazic (triprotic).

Radicali acizi. Moleculele oxoacizilor conțin atomul caracteristic sau central (adică al elementului de la care derivă acidul) și atomii de oxigen grupați împreună. Acești atomi rămîn grupați la fel în reacțiile chimice care au loc în soluții. De exemplu, în reacția dintre acidul azotic și hidroxidul de potasiu :



$$HNO_3 + KOH = KNO_3 + H_2O$$

atomii de azot și oxigen rămîn grupați ca NO_3 atît în azotatul de potasiu, KNO_3, cît și în acidul azotic, HNO_3 ; grupa de atomi NO_3 se comportă ca și cînd ar fi un singur element.

Grupele de atomi ale unor elemente diferite, care se mențin neschimbate în reacții chimice, comportîndu-se ca un singur element, se numesc radicali. Prin urmare, NO_3 este un radical, și deoarece face parte dintr-un acid este un *radical acid.*

Legîndu-se de un atom de element monovalent, radicalul NO_3 este un radical monovalent. Radicalul acid SO_4, care se găsește în acidul sulfuric, H_2SO_4, sau în sulfați, $M^I_2SO_4$, este un radical bivalent. Radicalul acid PO_4, care se găsește în molecula de acid fosforic, H_3PO_4, și de fosfați, $M^I_3PO_4$, este un radical trivalent.

Acidul sufuric poate da două tipuri de radicali, și anume : radicalul bivalent SO_4 și radicalul monovalent HSO_4. Tot așa, acidul fosforic poate

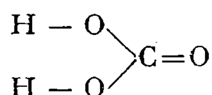
da trei tipuri de radicali, şi anume : radicalul trivalent PO_4, radicalul bivalent HPO_4 şi radicalul monovalent H_2PO_4. Ei intră în compoziţia sărurilor rezultate prin înlocuirea cu un metal, a 3, 2, 1 atomi de hidrogen din acid. Deci, *valenţa unui radical acid este egală cu numărul atomilor de hidrogen care pot fi înlocuiţi de un metal.*

Formula generală. *Hidracizii*, avînd molecula alcătuită din hidrogen şi un nemetal, au formula generală HX (în care X este nemetalul). În moleculă, atomii de hidrogen sînt legaţi direct de atomul de nemetal, în concordanţă cu valenţa acestuia.

Oxoacizii, avînd molecula alcătuită din hidrogen şi un radical acid, au formula generală HR, în care R reprezintă radicalul acid.

Formulele acizilor se scriu în ordinea următoare : întîi se scrie hidrogenul (componentul electropozitiv), apoi elementul central şi la urmă oxigenul (de exemplu H_2SO_4 sau HNO_3).

Pentru scrierea formulelor de structură ale oxoacizilor se ţine seamă că, în moleculă, atomii de oxigen şi grupele — OH sînt fixate de atomul central cu valenţele respective. De exemplu :



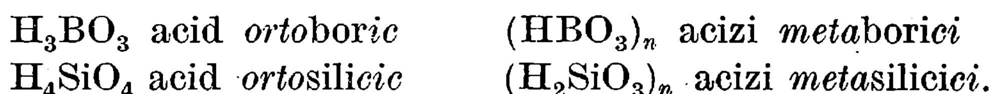
Nomenclatura. *Hidracizii* au numele format din numele elementului central căruia i s-a adăugat terminaţia *hidric*. De exemplu, HCl, acidul clor*hidric* ; H_2S, acidul sulf*hidric*.

Oxoacizii au numele format din numele elementului central căruia i s-a adăugat terminaţia *ic*. De exemplu, H_2CO_3, acid carbon*ic* ; H_2SO_4, acid sulfur*ic*.

De obicei, la acizii oxigenaţi al căror nume este format în acest mod, gradul de oxidare al atomului central are valoarea maximă, corespunzătoare poziţiei elementului în sistemul periodic. Excepţie fac acizii elementelor clor, brom, iod, la care numele format după regula generală îl au acizii derivaţi de la elementul cu grad de oxidare cinci ; $HClO_3$, acidul cloric, $HBrO_3$, acid bromic, HJO_3, acidul iodic. Acidul derivat de la clorul cu grad de oxidare şapte, $HClO_4$, se numeşte acid *per*clor*ic*[1], iar acidul derivat de la iodul cu grad de oxidare şapte, H_5JO_6 se numeşte acid *per*iod*ic* (de la bromul cu grad de oxidare şapte nu se cunoaşte un acid).

Prin pierdere de apă, unii acizi pot trece în alţi acizi, fără ca numărul de oxidare al atomului central să se schimbe. Numele acestor acizi menţine sufixul *ic*, diferenţierea de acidul iniţial fiind indicată de un prefix.

Prefixele *orto* şi *meta* se folosesc pentru a diferenţia acizii după „conţinutul de apă". De exemplu :



H_3BO_3 acid *orto*bor*ic* $(HBO_3)_n$ acizi *meta*bor*ici*
H_4SiO_4 acid *orto*silic*ic* $(H_2SiO_3)_n$ acizi *meta*silic*ici*.

[1] Uneori prefixul *per* se foloseşte în locul prefixului *peroxo* pentru a indica prezenţa grupei *peroxo*, — O — O —, într-un compus, de exemplu Na — O — O — Na, *per*oxidul de sodiu.

Prefixul *piro* se folosește pentru a indica un acid format din două molecule ale unui ortoacid, minus o moleculă de apă. De exemplu $H_2S_2O_7$ acid *piro*sulfur*ic* (provenit din $2H_2SO_4 = H_2S_2O_7 + H_2O$).

Acizii la care atomul central are numărul de oxidare mai mic (cu 2) decît în acizii obișnuiți (cu numele terminat în *ic*), au numele format prin adăugarea sufixului *os* la numele elementului. De exemplu, $H\overset{+3}{Cl}O_2$, acidul clor*os* ; $H\overset{+3}{N}O_2$, acidul azot*os* ; $H_3\overset{+3}{P}O_3$ acidul fosfor*os*.

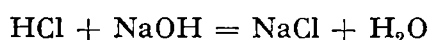
La un număr de oxidare și mai mic al atomului central, acidul respectiv are numele format cu ajutorul prefixului *hipo*, menținîndu-se și sufixul *os*, de exemplu, $H\overset{+1}{Cl}O$, acidul *hipo*clor*os* ; $H_3\overset{+1}{P}O_2$, acidul *hipo*fosfor*os*.

Proprietăți. Acizii sînt substanțe gazoase sau lichide. La încălzire, oxoacizii se descompun în apă și anhidrida respectivă. Descompunerea variază cu stabilitatea acidului ; astfel, acidul carbonic sau acidul sulfuros se descompun ușor, pe cînd acidul sulfuric sau acidul azotic nu se descompun decît la temperaturi înalte.

Acizii sînt solubili în apă. Soluțiile de acizi prezintă o serie de proprietăți caracteristice.

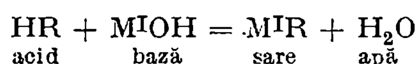
a) *Acțiunea acizilor asupra indicatorilor.* Schimbarea culorii indicatorilor este o proprietate caracteristică tuturor soluțiilor de acizi. Acizii pot fi recunoscuți după culoarea pe care o ia indicatorul în prezența lor : soluția de turnesol se colorează în roșu, soluția de metiloranj devine portocaliu-roz, soluția de fenolftaleină rămîne incoloră (v. „Indicatorii").

b) *Reacția dintre acizi și baze.* Acizii pot reacționa cu bazele formînd o sare și apă. Se dă ca exemplu reacția dintre acidul clorhidric și hidroxidul de sodiu :



$$HCl + NaOH = NaCl + H_2O$$

În formă generală reacția este :



$$\underset{\text{acid}}{HR} + \underset{\text{bază}}{M^{I}OH} = \underset{\text{sare}}{M^{I}R} + \underset{\text{apă}}{H_2O}$$

Întrucît oricare acid conține ioni de hidrogen și oricare bază conține ioni de hidroxid, formarea apei are loc totdeauna cînd un acid reacționează cu o bază :



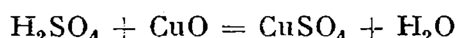
$$H^+ + OH^- = H_2O, \text{ mai exact, } H_3O^+ + OH^- = 2H_2O$$

Reacția între un acid și o bază în urma căreia rezultă apă și o sare se numește reacție de neutralizare.

Dacă toți atomii de hidrogen ai unui acid au intrat în reacție cu toate grupele hidroxid ale unei baze, se spune că acidul este saturat de către bază. În mod corespunzător, și o bază poate fi saturată de către un acid. *Cantitățile de acid și bază care se saturează reciproc se numesc echivalente între ele.* Astfel, un mol de HCl este echivalent cu un mol de NaOH, sau un mol de $Ca(OH)_2$ este echivalent cu doi moli de HCl.

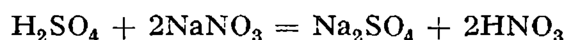
Se înțelege că acizii și bazele în cantități echivalente între ele conțin atomi de hidrogen și grupe hidroxid în număr egal.

c) *Reacția dintre un acid și un oxid bazic.* Acizii pot reacționa cu oxizii bazici formînd o sare și apă. Astfel, în urma reacției între acidul sulfuric și oxidul de cupru rezultă sulfatul de cupru și apă :



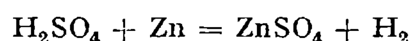
$$H_2SO_4 + CuO = CuSO_4 + H_2O$$

d) *Reacția dintre un acid și o sare.* Între unii acizi și anumite săruri pot avea loc reacții de dublu schimb și rezultă o altă sare și un alt acid. Astfel, în urma reacției dintre acidul sulfuric și azotatul de sodiu rezultă sulfatul de sodiu și acidul azotic :



$$H_2SO_4 + 2NaNO_3 = Na_2SO_4 + 2HNO_3$$

e) *Reacția dintre un acid și un metal.* Înlocuirea hidrogenului din molecula acizilor se poate face nu numai cu metalul din molecula bazei, ci și cu un metal în stare liberă. Astfel, acidul sulfuric reacționează cu zincul; rezultă hidrogen și snlfat de zinc :



$$H_2SO_4 + Zn = ZnSO_4 + H_2$$

Înlocuirea hidrogenului poate fi realizată însă numai cu un metal mai activ decît hidrogenul (v. „Seria tensiunilor electrochimice").

f) *Ionizarea acizilor.* Proprietățile caracteristice ale acizilor în soluție apoasă sînt datorite prezenței ionilor de hidroniu. Un acid este cu atît mai tare, cu cît concentrația acestor ioni în soluție, la o diluție dată, este mai mare, adică cu cît acidul este mai puternic disociat.

Acizii tari, cum sînt acizii clorhidric și azotic, sînt practic complet disociați în ionii lor. Tăria acizilor slabi depinde de gradul lor de disociere. Prin urmare, o măsură a tăriei unui acid este dată de constanta de echilibru :

$$\frac{[H_3O^+]\,[R^-]}{[HR]\,[H_2O]} = K.$$

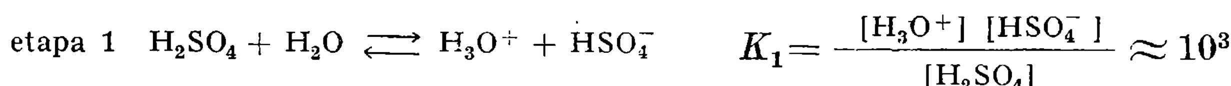
Cum într-o soluție diluată concentrația apei de la numitor este o constantă (circa 55 mol/l), ea poate fi inclusă în constanta de echilibru :

$$\frac{[H_3O^+]\,[R^-]}{[HR]} = K_a.$$

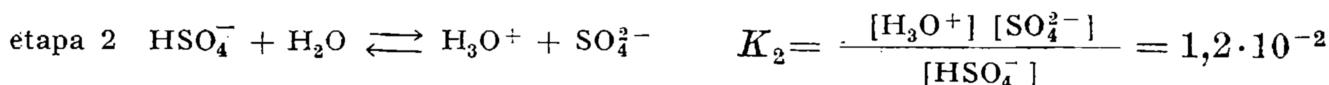
Constanta K_a, caracteristică unui acid, este numită *constantă de aciditate* sau *constantă de ionizare.*

Ionizarea succesivă a acizilor polibazici (poliprotici). Acizii polibazici conțin în moleculă mai mulți atomi de hidrogen pe care îi pot pierde. Acești protoni sînt desprinși din molecula acidului în mod succesiv (în trepte), astfel încît există un număr de *etape de ionizare,* corespunzător numărului de protoni ce pot fi desprinși din molecula acidului. De

exemplu, pentru cele două etape de ionizare ale acidului sulfuric, constantele de ionizare corespunzătoare sînt :

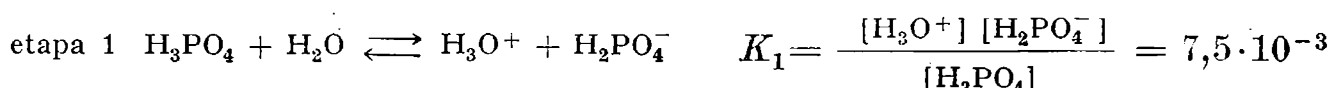


etapa 1 $H_2SO_4 + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + HSO_4^-$ $K_1 = \frac{[H_3O^+][HSO_4^-]}{[H_2SO_4]} \approx 10^3$

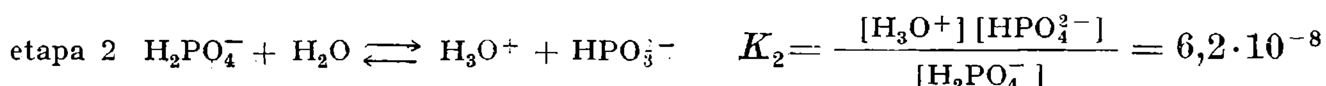


etapa 2 $HSO_4^- + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + SO_4^{2-}$ $K_2 = \frac{[H_3O^+][SO_4^{2-}]}{[HSO_4^-]} = 1,2 \cdot 10^{-2}$

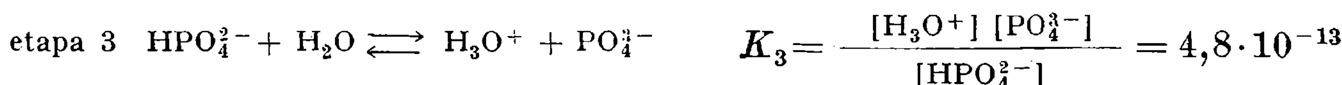
Tot așa, pentru cele trei etape de ionizare ale acidului fosforic, constantele de ionizare corespunzătoare sînt :



etapa 1 $H_3PO_4 + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + H_2PO_4^-$ $K_1 = \frac{[H_3O^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = 7,5 \cdot 10^{-3}$



etapa 2 $H_2PO_4^- + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + HPO_4^{2-}$ $K_2 = \frac{[H_3O^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = 6,2 \cdot 10^{-8}$



etapa 3 $HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + PO_4^{3-}$ $K_3 = \frac{[H_3O^+][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} = 4,8 \cdot 10^{-13}$

Valorile constantelor de ionizare succesivă ale acizilor polibazici K_1, K_2, K_3, descresc în raporturile $1 : 10^{-5} : 10^{-10}$.

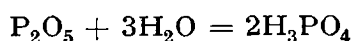
Explicația tendinței descrescînde ca protonul să se desprindă în ionizări succesive constă în faptul că în prima etapă, protonul (care are sarcina pozitivă) se desprinde dintr-o moleculă neutră, pe cînd în celelalte etape, el se desprinde dintr-un ion cu sarcina negativă din ce în ce mai mare. Din cauza atracției electrostatice, îndepărtarea protonului devine deci din ce în ce mai anevoioasă în etape succesive.

Disociația în trepte a acizilor polibazici explică formarea sărurilor acide.

Valorile constantelor de aciditate se determină experimental prin măsurarea pH-ului soluțiilor de acizi.

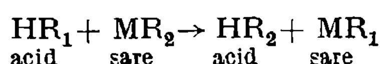
Metode generale de obținere. Acizii pot fi preparați prin diferite metode.

a) *Combinarea cu apă a unor oxizi acizi.* Astfel, acidul fosforic rezultă din unirea cu apă a pentoxidului de fosfor :



$$P_2O_5 + 3H_2O = 2H_3PO_4$$

b) *Acțiunea unui acid asupra unei sări.* Reacția de dublu schimb se poate nota în forma generală :



$$\underset{\text{acid}}{HR_1} + \underset{\text{sare}}{MR_2} \rightarrow \underset{\text{acid}}{HR_2} + \underset{\text{sare}}{MR_1}$$

(R_1 și R_2 reprezintă radicalii acizi monovalenți.)

Procesul este de obicei reversibil. Pentru ca reacţia să se desfăşoare într-un singur sens trebuie să se îndepărteze unul din produsele de reacţie din amestecul de reacţie. Aceasta se poate realiza în mai multe moduri.

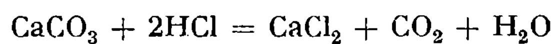
1. Acidnl rezultat este volatil sau se descompune uşor într-o anhidridă acidă volatilă şi apă. De exemplu, dacă peste azotat de potasiu se toarnă acid sulfuric concentrat se formează acid azotic şi sulfat acid de potasiu :



$$KNO_3 + H_2SO_4 = HNO_3 + KHSO_4$$

Acidul azotic fiind volatil se degajă din amestecul de reacţie şi poate fi separat.

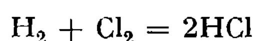
Tot aşa, dacă peste carbonat de calciu se toarnă acid clorhidric rezultă acid carbonic, care imediat se descompune :



$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + \underbrace{CO_2 + H_2O}$$

2. Acidul rezultat este greu solubil. De exemplu, pentru obţinerea acidului silicic, respectiv a gelului de bioxid de siliciu, se tratează o soluţie de silicat de sodiu cu acid clorhidric.

c) *Combinarea directă a hidrogenului cu nemetalul* este o metodă generală de preparare a hidracizilor. Sinteza acidului clorhidric din hidrogen şi clor :



$$H_2 + Cl_2 = 2HCl$$

este o metodă aplicată curent şi în industrie.

BAZE

Structură. În lumina teoriei disociaţiei electrolitice *bazele sînt definite ca substanţe care conţin în moleculă ioni de hidroxid*, OH^-, *sau grupa hidroxil, OH, şi care disociază în soluţie apoasă punînd în libertate ca ioni negativi numai ioni de hidroxid* :

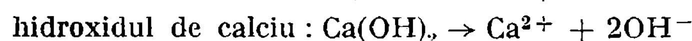


$$MOH \rightarrow M^+ + OH^-$$

De exemplu :



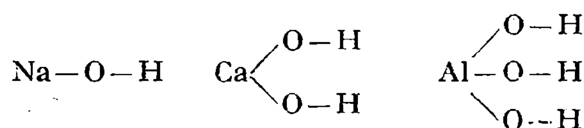
hidroxidul de sodiu : $NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$



hidroxidul de calciu : $Ca(OH)_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2OH^-$

Formula generală. Formula generală a bazelor este $M^I(OH)$, unde M^I reprezintă un metal monovalent. Întrucît grupa OH este un radical monovalent, se poate construi formula bazei, cunoscînd valenţa metalului.

La scrierea formulei de structură a unei baze se ţine seamă că grupa hidroxil este legată prin atomul de oxigen de metalul bazei. De exemplu :



(În mod obişnuit grupa OH se scrie fără liniuța de legătură între atomul de oxigen şi atomul de hidrogen.)

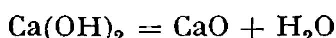
Nomenclatura. Toate bazele se mai numesc *hidroxizi*, deoarece sînt considerate ca rezultate prin combinarea oxidului metalului cu apa. Numele lor se alcătuieşte din cuvîntul *hidroxid*, legat de numele metalului prin prepoziția *de*. De exemplu, *hidroxid de* sodiu, *hidroxid de* aluminiu etc.

Dacă de la un metal derivă mai mulți hidroxizi, deosebirea între ei se face, ca şi în cazul oxizilor, prin indicarea valenței, cu cifre romane, după numele metalului, sau prin terminația *os* sau *ic* adăugată la numele metalului. De exemplu : $Fe(OH)_2$, hidroxid de fier(II) sau hidroxid fer*os*; $Fe(OH)_3$, hidroxid de fier(III) sau hidroxid fer*ic*.

Proprietăți. În majoritatea cazurilor, bazele sînt substanțe solide. După solubilitatea lor în apă, ele se clasifică în *baze solubile* şi *baze insolubile*. Hidroxizii metalelor alcaline, LiOH, NaOH, KOH, RbOH şi CsOH, care sînt numiți şi *alcalii*, sînt solubili în apă; hidroxizii metalelor alcalino-pămîntoase, $Be(OH)_2$, $Mg(OH)_2$, $Ca(OH)_2$, $Sr(OH)_2$ şi $Ba(OH)_2$, sînt mai puțin solubili în apă . O soluție de bază se mai numeşte şi *soluție alcalină*. Ca exemple de baze insolubile se menționează hidroxizii de cupru, de fier, de aluminiu.

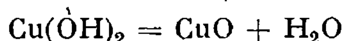
Alcaliile în soluție concentrată sînt leşietice, lunecoase la frecare (asemănător săpunului) şi în atingere cu pielea o irită, producînd chiar răni, care sînt dureroase şi se vindecă greu. Din această cauză sînt numite substanțe *caustice*. De altfel, hidroxidul de sodiu şi hidroxidul de potasiu, substanțe la care această proprietate este cea mai accentuată, sînt cunoscute în practică sub numele de sodă caustică şi potasă caustică.

La temperaturi înalte, bazele alcaline uşor solubile se topesc, iar cele mai greu solubile se descompun în oxidul bazic corespunzător şi apă [1]). De exemplu, hidroxidul de calciu se descompune în oxid de calciu şi apă :



$$Ca(OH)_2 = CaO + H_2O$$

La fel se descompun şi bazele insolubile, de exemplu hidroxidul de cupru :



$$Cu(OH)_2 = CuO + H_2O$$

În soluție sau în topitură, bazele alcaline conduc curentul electric.

Bazele se caracterizează prin următoarele reacții :

a) *Acțiunea bazelor alcaline asupra indicatorilor.* Schimbarea culorii indicatorilor este o proprietate caracteristică şi bazelor. Bazele pot fi re-

---

[1]) Faptul că bazele, prin descompunere, dau apă şi un oxid a dus la folosirea, în mod greşit, a termenului de *hidrat* în loc de *hidroxid* (de exemplu *hidrat de sodiu, hidrat de potasiu*). Aceste două noțiuni nu trebuie confundate : *hidroxidul* conține în moleculă grupa *hidroxil*, — OH, pe cînd *hidratul* conține apă (de cristalizare) sub formă de molecule întregi. Hidratul prin încălzire poate pierde, parțial sau total, apa (de cristalizare), fără însă ca substanța în sine să se descompună, pe cînd în cazul hidroxidului, apa rezultă numai în urma descompunerii substanței însăşi. De exemplu, prin încălzire $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ pierde apa şi rezultă sulfatul anhidru, $CuSO_4$, pe cînd prin încălzirea hidroxidului de cupru, $Cu(OH)_2$, se obțin apă şi oxid de cupru, CuO.

cunoscute după culoarea pe care o ia indicatorul în prezența lor : soluția de turnesol se colorează în albastru, soluția de metiloranj în galben, soluția de fenolftaleină în roșu etc.

b) *Reacția dintre baze alcaline și acizi.* Bazele alcaline reacționează cu acizii și rezultă o sare și apă. Se reamintește reacția între hidroxidul de sodiu și acidul clorhidric :



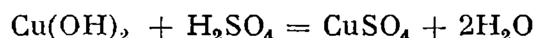
$$NaOH + HCl = NaCl + H_2O$$

c) *Reacția dintre o bază alcalină și un oxid acid.* Bazele alcaline reacționează cu oxizii acizi formînd o sare și apă. De exemplu, din reacția între hidroxidul de sodiu și bioxidul de carbon rezultă carbonatul de sodiu și apă :



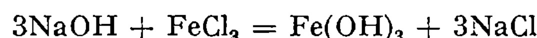
$$2NaOH + CO_2 = Na_2CO_3 + H_2O$$

Și bazele insolubile pot reacționa cu acizii formînd o sare și apă. De exemplu, hidroxidul de cupru cu acidul sulfuric formează sulfatul de cupru :



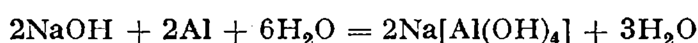
$$Cu(OH)_2 + H_2SO_4 = CuSO_4 + 2H_2O$$

d) *Reacția dintre o bază alcalină și o sare.* Între bazele alcaline și unele săruri pot avea loc reacții de dublu schimb și rezultă o altă bază și o altă sare. De exemplu, din reacția între hidroxidul de sodiu și clorura ferică rezultă hidroxidul feric și clorura de sodiu :



$$3NaOH + FeCl_3 = Fe(OH)_3 + 3NaCl$$

e) *Reacția dintre o bază alcalină și un metal.* Soluțiile hidroxizilor de sodiu sau de potasiu reacționează cu unele metale punînd hidrogen în libertate. De exemplu, în urma reacției între hidroxidul de sodiu și aluminiu rezultă aluminat de sodiu și hidrogen :



$$2NaOH + 2Al + 6H_2O = 2Na[Al(OH)_4] + 3H_2O$$

f) *Ionizarea bazelor.* Proprietățile caracteristice ale bazelor în soluție sînt datorite prezenței ionilor OH^-. O bază este cu atît mai tare cu cît concentrația ionilor OH^- în soluție, la o diluție dată, este mai mare, adică cu cît baza este mai puternic disociată.

Bazele tari, cum sînt hidroxizii de sodiu și de potasiu, sînt aproape toate echivalente între ele, întrucît toate sînt aproape complet disociate. Bazele slabe se clasifică după valoarea constantei de bazicitate :

$$K_b = \frac{[M^+][OH^-]}{[MOH]}$$

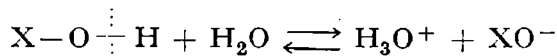
care este o măsură a tăriei unei baze.

Valorile constantelor de bazicitate se determină experimental prin măsurarea *p*H-ului soluțiilor bazelor.

Din punctul de vedere al compoziției nu există o diferență principială între baze și acizi oxigenați. Există chiar mulți hidroxizi care se pot comporta atît ca acizi cît și ca baze ; asemenea hidroxizi se numesc *amfoteri*.

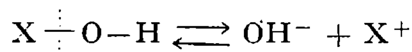
Comportarea hidroxizilor în soluție ca acid sau ca bază depinde de modul în care are loc disocierea lor :

— dacă hidroxidul poate ceda protoni moleculelor de apă, el este un *acid* :



$$X-O\vdots H + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + XO^-$$

— dacă hidroxidul poate pune în libertate ioni de hidroxid, el este o *bază* :



$$X\vdots O-H \rightleftarrows OH^- + X^+$$

— dacă același hidroxid poate atît ceda protoni moleculelor de apă, cît și pune în libertate ioni de hidroxid, el este *amfoter* :



$$X^+ + OH^- + H_2O \rightleftarrows XO^- + H_3O^+$$

Aplicînd legea acțiunii maselor :

$$\frac{[XO^-][H_3O^+]}{[X^+][OH^-]} = \text{const}$$

și ținînd seama că :

$$[H_3O^+][OH^-] = \text{const},$$

rezultă că, în ambele cazuri, echilibrul este dependent de concentrația ionilor H_3O^+, respectiv a ionilor OH^-. Astfel, dacă în soluție se adaugă un acid tare, deci se mărește concentrația ionilor H_3O^+ (și, implicit, scade concentrația ionilor OH^-), atunci raportul $[XO^-]/[X^+]$ trebuie să scadă în mod corespunzător ; deci, echilibrul se deplasează de la stînga spre dreapta. La fel, la adăugare de o bază tare crește concentrația ionilor OH^-, raportul $[XO^-]/[X^+]$ crește, adică echilibrul se deplasează de la dreapta spre stînga.

Prin urmare, *hidroxizii amfoteri se comportă față de acizi tari ca baze, iar față de baze ca acizi.*

Modul diferit de disociație a hidroxizilor depinde de legăturile care există între elementul central, oxigenul și hidrogenul. Forța acestor legături depinde de electronegativitatea elementului central.

Cu cît elementul central este mai electronegativ, cu atît poate atrage mai puternic, — prin intermediul oxigenului, — electronul atomului de hidrogen din grupa hidroxil și deci cu atît mai ușor hidrogenul, prin pierderea electronului său, trece în stare de ion H^+, adică ionizarea hidroxidului se face după tipul acid (XO^-, H_3O^+). Deci, *un hidroxid este un acid cu atît mai tare cu cît electronegativitatea elementului său central este mai mare.*

Cînd electronegativitatea elementului central scade sub o anumită valoare, atunci hidrogenul, — prin intermediul oxigenului din grupa hidro-

xil, — manifestă o atracție pentru electronul cu care atomul elementului central X participă la legătura X—O și ionizarea hidroxidului se face după tipul bazic (X^+, OH^-).

Deci, *un hidroxid este o bază cu atît mai tare, cu cît electronegativitatea elementului central este mai mică.*

Aceste două tendințe se echilibrează cînd electronegativitarea elementului central are valoarea apropiată la 1,7. Ca exemple se indică în tabela 21

Tabela 21

Variația caracterului hidroxizilor cu electronegativitatea

Elementul	Electronegativitatea [1]	Hidroxidul	
		$XO_m(OH)_n$ [2]	Caracterul
Na	0,9	NaOH	Bază tare
Mg	1,2	$Mg(OH)_2$	Bază slabă
Al	1,5	$Al(OH)_3$	Amfoter
Si	1,8	H_4SiO_4	Acid foarte slab
P	2,1	H_3PO_4	Acid slab
S	2,5	H_2SO_4	Acid tare
Cl	2,8	$HClO_4$	Acid foarte tare

[1]) După L. Pauling.

[2]) La elementele cu valență mai mare, formula hidroxizilor nu mai este $X(OH)_n$, deoarece o parte din grupele hidroxil dispar datorită eliminării de apă.

elementele din a doua perioadă mică și caracterul hidroxizilor lor superiori.

Metode generale de obținere. Bazele se pot obține prin mai multe metode.

a) *Combinarea cu apă a unor oxizi bazici.* Prin această metodă se prepară hidroxidul de calciu din oxid de calciu :



$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2$$

Majoritatea oxizilor de metale, mai ales a celor cu valențe inferioare, sînt anhidride bazice. Totuși, metoda se aplică în măsură mai mică decît în cazul acizilor, deoarece anhidridele bazice se combină mai greu cu apa decît anhidridele acide.

b) *Descompunerea apei de către unele metale.* Înlocuirea hidrogenului din molecula de apă cu un metal constituie una din metodele obișnuite de preparare a alcaliiilor. Ca exemplu, se reamintește reacția între apă și sodiu, cînd se formează hidroxidul de sodiu :

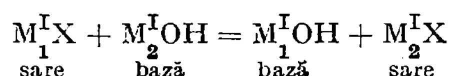


$$2Na + 2H_2O = 2NaOH + H_2$$

c) *Electroliza soluțiilor sărurilor unor metale puternic electropozitive.* De exemplu, prin electroliza soluțiilor sărurilor de potasiu sau de sodiu se

formează la catod hidroxidul metalului respectiv. Așa se prepară industrial hidroxidul de sodiu din clorura de sodiu.

d) *Obținerea bazelor din săruri prin reacție de dublu schimb.* Reacția se poate nota în forma generală :

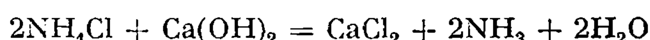


$$\underset{\text{sare}}{M_1^I X} + \underset{\text{bază}}{M_2^I OH} = \underset{\text{bază}}{M_1^I OH} + \underset{\text{sare}}{M_2^I X}$$

(M_1^I și M_2^I reprezintă metale monovalente.)

Ea reprezintă cea mai importantă metodă de obținere a bazelor (cu excepția hidroxizilor de sodiu, potasiu și calciu), în special în cazurile cînd :

1) Baza formată sau anhidrida ei este volatilă și se poate îndepărta din amestecul de reacție, ridicînd temperatura. Așa se obține amoniacul :



$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 = CaCl_2 + 2NH_3 + 2H_2O$$

2) Baza formată este insolubilă sau greu solubilă. De exemplu, din reacția dintre sulfatul de cupru și hidroxidul de sodiu rezultă hidroxidul de cupru, $Cu(OH)_2$, o bază insolubilă, și sulfatul de sodiu, Na_2SO_4, o sare solubilă, care rămîne deci în soluție :

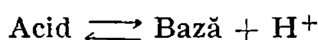


$$CuSO_4 + 2NaOH = Cu(OH)_2 + Na_2SO_4$$

Prin urmare, caracterul disociației depinde de poziția elementului central în sistemul periodic, ceea ce determină tăria legăturilor între element și oxigen, cum și aceea între oxigen și hidrogen.

Teoria transferului de protoni. Au fost definiți drept acizi combinațiile care în soluții apoase formează ioni de hidroniu, H_3O^+, iar drept baze combinațiile care în soluții apoase disociază ioni de hidroxid, OH^-.

Aceste definiții sînt adecvate însă numai pentru soluții apoase, deoarece în soluțiile neapoase nu se pot forma, de exemplu, ioni de hidroniu. Ca urmare, *J. N. Brönsted* (1923) *a definit drept acid, orice substanță care are tendința de a ceda protoni, iar drept bază, orice substanță care are tendința de a accepta protoni.* Deci, conform acestei definiții, relația între un acid și o bază este :

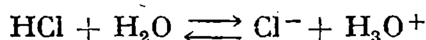


$$\text{Acid} \rightleftarrows \text{Bază} + H^+$$

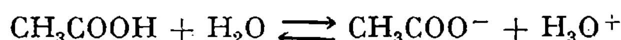
Ea reprezintă un transfer de protoni, adică este *o reacție protolitică.*

Acidul și baza între care există o astfel de legătură se numesc *corespondente* sau *conjugate*, iar întregul sistem se numește un sistem *acid-bază.*

În acest sens, acidul clorhidric sau acidul acetic, avînd tendința de a ceda protoni :

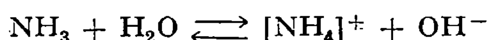


$$HCl + H_2O \rightleftarrows Cl^- + H_3O^+$$



$$CH_3COOH + H_2O \rightleftarrows CH_3COO^- + H_3O^+$$

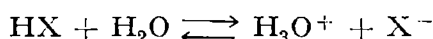
sînt acizi, iar apa, din cauza tendinței de a accepta protoni, este o bază. Însă, în reacția reversibilă :



$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows [NH_4]^+ + OH^-$$

NH_3 şi OH^-, deoarece pot accepta protoni, sînt baze, iar $[NH_4]^+$ şi H_2O cedînd protoni, sînt acizi.

Pe baza *teoriei transferului de protoni* (*teoriei protolitice*) a acizilor şi bazelor se poate înţelege de ce caracterul acid sau bazic al unei combinaţii nu depinde numai de caracterul chimic al acestora, ci şi de natura dizolvantului. Astfel, cu cît afinitatea moleculelor de dizolvant pentru protoni este mai mare, cu atît se manifestă mai puternic caracterul acid al substanţei dizolvate. Apa fiind un dizolvant cu caracter bazic, echilibrul protolitic al acizilor tari dizolvaţi în apă:



$$HX + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + X^-$$

este practic deplasat spre dreapta; de aceea, acizii tari sînt aproape total disociaţi în apă.

Amoniacul lichid (adică lichefiat) prezintă proprietăţi bazice mai accentuate decît apa. După cum apa disociază (deşi în slabă măsură) în ioni H_3O^+ şi OH^-:



$$2H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^-$$

tot aşa amoniacul lichid poate disocia în ioni $[NH_4]^+$ şi $[NH_2]^-$:



$$2NH_3 \rightleftarrows [NH_4]^+ + [NH_2]^-$$

Comun acestor două procese de disociaţie este cedarea unui proton de către o moleculă de dizolvant unei alte molecule de dizolvant, aşa încît rezultă o pereche de ioni cu sarcini contrare.

Însă pe cînd produsul ionic al apei (*constanta de autoprotoliză*) este $1{,}1 \cdot 10^{-14}$ (v. „Disociaţia electrolitică a apei"), în cazul amoniacului, constanta de autoprotoliză este $1{,}0 \cdot 10^{-22}$.

În mediu de amoniac lichid, un acid va da naştere ionilor $[NH_4]^+$. Întrucît însă amoniacul lichid este mai bazic decît apa, acizii care în apă sînt acizi slabi, în amoniac vor fi acizi tari. Chiar apa în amoniac lichid este un acid tare.

În mod similar se comportă şi alcoolul metilic sau alcoolul etilic. Un acid în soluţie de alcool metilic dă naştere la ioni $[CH_3OH_2]^+$, după cum în soluţie de alcool etilic dă naştere la ioni $[C_2H_5OH_2]^+$. Caracterul bazic al acestor dizolvanţi este mai pronunţat decît al apei, dar mai slab decît al amoniacului lichid.

Acidul sulfuric are o aciditate mare şi o constantă de autoprotoliză foarte mică. De aceea, substanţe care în soluţii apoase se comportă ca acizi au caracter bazic în acid sulfuric concentrat, întrucît acceptă un proton de la acesta.

Există şi unii dizolvanţi care nu pot nici accepta nici ceda protoni, ca de exemplu hidrocarburile. În asemenea dizolvanţi nu se pot produce disociaţii electrolitice.

Teoria transferului de protoni ajută la înţelegerea mecanismului catalizei omogene prin acizi şi baze.

La cataliza prin acizi, ca şi la cataliza prin baze, se formează un produs intermediar. În primul caz, produsul intermediar rezultă prin acceptarea de către moleculele unuia din reactanţi,

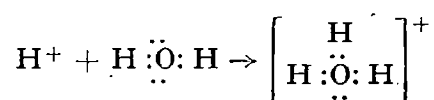
a unui proton cedat de catalizator. În al doilea caz, produsul intermediar rezultă prin cedarea unui proton de către molecula unuia din reactanți.

Produsul intermediar format se descompune imediat, și anume la cataliza acidă el cedează un proton, iar la cataliza bazică el acceptă un proton, regenerînd în modul acesta catalizatorul.

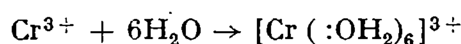
Exemple de cataliză omogenă se întîlnesc la multe reacții organice, de exemplu la condensări de aldehide, esterificări, polimerizări de hidrocarburi olefinice etc.

Concepția lui Lewis despre acizi și baze. Într-un sens mai larg, *G. N. Lewis* (1938) *a definit drept bază o substanță capabilă să furnizeze o pereche de electroni pentru o legătură, iar ca acid, o substanță care poate accepta o pereche de electroni.*

Prin urmare, reacția fundamentală între acizi și baze corespunde la formarea unei legături coordinative, bazele avînd rol de donor, iar acizii, rol de acceptor. De exemplu, după concepția lui Lewis, la formarea ionului de hidroniu, H_3O^+ :



ionul H^+ este acidul, iar H_2O este baza, după cum la formarea ionului complex hexaaquocrom, $[Cr(OH_2)_6]^{3+}$:



ionul Cr^{3+} este acidul, iar H_2O este baza.

SĂRURI

Structură. Dacă se tratează soluția unui acid cu o soluție de bază, atunci ionii de hidrogen (respectiv hidroniu) se combină cu ionii de hidroxid formînd apă :



Dacă în urma reacției s-au combinat practic toți ionii H_3O^+ și OH^- (neutralizare), în soluție rîmîn numai ionii negativi ai acizilor (ioni de radicali acizi) și ionii pozitivi ai bazelor (ionii de metal), care, avînd sarcini de semn contrar, se atrag. Cînd soluția este suficient de concentrată se produce cristalizarea. Produsul rezultat este o *sare.*

De exemplu, în cazul reacției :



ionii Na^+ și Cl^- rămîn în soluție; la concentrarea soluției se formează rețeaua cristalină a clorurii de sodiu.

Prin urmare, *sărurile pot fi considerate rezultate prin combinarea unui acid cu o bază, cu eliminare de apă.*

Formula generală. Avînd în vedere că o sare este alcătuită dintr-un metal și un radical acid, formula generală a unei sări poate fi scrisă M^IR, în care M^I reprezintă metalul și R—radicalul acid.

Pentru alcătuirea formulei unei sări se va ţine seamă de indicaţiile date pentru scrierea formulei unei combinaţii binare, cu menţiunea că unul dintre componente este un radical acid. Deci, pentru stabilirea formulei unei sări trebuie să fie cunoscute valenţa metalului şi valenţa radicalului acid.

Clasificare. După comportarea lor, sărurile se pot împărţi în : *săruri neutre, săruri acide* şi *săruri bazice.*

Sărurile neutre (sau *normale*) sînt combinaţii în care toţi atomii de hidrogen din molecula de acid sînt înlocuiţi prin atomi de metal (adică au rezultat prin saturare reciprocă între cantităţi echivalente de acid şi bază). De exemplu sulfatul de sodiu, Na_2SO_4.

Cînd hidrogenul acidului este înlocuit prin două metale diferite, sărurile rezultate se numesc *săruri duble.* De exemplu $KAl(SO_4)_2$ este un sulfat dublu de aluminiu şi potasiu.

Sărurile acide sînt combinaţii care conţin în moleculă unul sau doi atomi de hidrogen de la acidul de la care a provenit sarea (adică au rezultat în urma reacţiei între mai mulţi echivalenţi de acid cu un echivalent de bază). De exemplu, în afară de carbonatul de sodiu (neutru), Na_2CO_3, mai există un carbonat acid, în care numai un atom de hidrogen a fost înlocuit cu un atom de sodiu şi, deci, în molecula sării a mai rămas un atom de hidrogen; formula acestui carbonat este $NaHCO_3$. Se înţelege că :

— *acizii monobazici* (*monoprotici*), de exemplu HCl sau HNO_3, avînd în moleculă numai un atom de hidrogen, nu pot forma săruri acide ;

— *acizii bibazici* (*biprotici*), de exemplu H_2SO_4 sau H_2CO_3, pot forma un singur tip de săruri acide, şi anume săruri care au în moleculă unul din cei doi atomi de hidrogen ai acidului, celălalt atom de hidrogen fiind înlocuit cu un metal (de exemplu $NaHSO_4$, $NaHCO_3$) ;

— *acizii tribazici* (*triprotici*), de exemplu H_3PO_4 sau H_3AsO_4, pot forma două tipuri de săruri acide, şi anume :

1) săruri în care metalul a înlocuit un singur atom de hidrogen al acidului şi, prin urmare, în compoziţia sării mai există doi atomi de hidrogen (de exemplu NaH_2PO_4 sau NaH_2AsO_4) ; acestea sînt săruri *primare* sau *biacide* ;

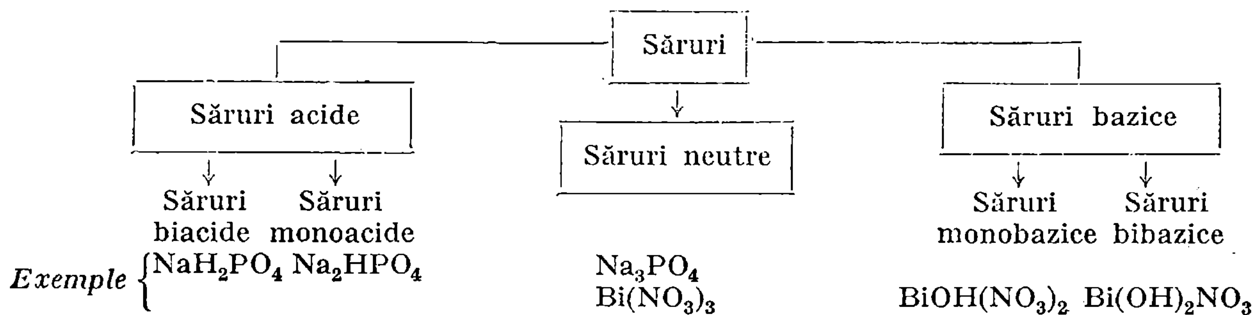
2) săruri în care metalul a înlocuit doi atomi de hidrogen ai acidului şi, prin urmare, în compoziţia sării mai există un atom de hidrogen (de exemplu Na_2HPO_4 sau Na_2HAsO_4) ; acestea sînt săruri *secundare* sau *monoacide.*

Sărurile bazice sau *hidroxizi-săruri* sînt combinaţii care conţin în moleculă una sau mai multe grupe OH de la baza de la care a provenit sarea (adică un rezultat în urma reacţiei între un echivalent de acid cu mai mulţi echivalenţi de bază). De exemplu, $BiOH(NO_3)_2$ şi $Bi(OH)_2NO_3$. (Grupele OH provin de la hidroxidul de bismut, $Bi(OH)_3$).

După cum în molecula sării există una sau două grupe OH, sărurile respective sînt *monobazice* sau *bibazice.*

Se cunosc şi săruri bazice care conţin anioni O^{2-}, adică *oxi-săruri.* De exemplu, BiOCl.

În schema care urmează se arată clasificarea generală a sărurilor:



Nomenclatură. Deoarece o sare este formată dintr-un radical acid, — un anion —, şi un metal, — un cation —, numele sării trebuie să reflecte aceste două componente.

Numele radicalului acid (*anionului*). La acizii binari (al căror nume are terminaţia *hidric*), anionii au numele format din numele elementului şi sufixul *ură*. De exemplu, acid clor*hidric* — clor*ură*; acid sulf*hidric*— sulf*ură*.

La acizii poliatomici (adică oxoacizii) al căror nume este terminat în *ic*, anionii au numele format din numele elementului şi sufixul *at*. De exemplu acid sulfur*ic* — sulf*at*, acid carbon*ic* — carbon*at*.

Terminaţia *it* la numele elementului indică o stare inferioară de oxidare a acestuia. De exemplu acid sulfur*os* — sulf*it*; acid azot*os* — azot*it*; acid hipoclor*os* — hipoclor*it*.

Numele metalului (*cationului*). Cînd metalul din compoziţia sării are o singură stare de oxidare, numele lui rămîne neschimbat; el se leagă de numele anionului prin prepoziţia *de*. De exemplu clorură *de* sodiu; sulfat *de* calciu.

La sărurile binare, la care metalul poate avea diferite stări de oxidare proporţia stoechiometrică între componente se indică în mod obişnuit, fie prin prefixele numerice : *mono*, *bi*, *tri*, *tetra*, *penta* etc.care precedează numele elementului la care se referă fie prin numere romane, reprezentînd numărul de oxidare (sau valenţa stoechiometrică) a elementului, notate în paranteze imediat după numele acestuia. De exemplu $TiCl_2$ se numeşte *bi*clorură de titan sau clorură de titan(II) ; $TiCl_3$ se numeşte *tri*clorură de titan sau clorură de titan(III) ; $TiCl_4$ se numeşte *tetra*clorură de titan sau clorură de titan(IV) etc.

Indicarea valenţelor metalului prin sufixele *os* şi *ic* se restrînge numai pentru elementele care nu prezintă mai mult de două grade de oxidare. De exemplu $FeSO_4$ — sulfat fer*os* ; $Fe_2(SO_4)_3$ — sulfat fer*ic*.

În mod obişnuit, pentru a indica o sare acidă se intercalează cuvîntul *acid* între numele radicalului acid şi numele metalului sării respective (nume care rămîne neschimbat). De exemplu $NaHCO_3$, carbonat acid de sodiu.

După o nomenclatură mai veche, numele sării acide se formează cu ajutorul prefixului *bi* la radicalul acid. De exemplu, în loc de carbonat acid de sodiu se mai spune *bi*carbonat de sodiu.

După nomenclatura internațională numele unei săi ce conține hidrogen acidic, adică o *sare acidă*, se formează cu ajutorul cuvîntului „*hidrogen*" (care indică hidrogenul prezent ce poate fi înlocuit) notat imediat după numele anionului. De exemplu : $NaHSO_4$ — sulfat de *hidrogen* și sodiu.

Cînd acizii de la care derivă sarea sînt tribazici, pentru a deosebi între ele sărurile acide, cuvîntul *acid* intercalat între numele radicalului acid și al metalului este completat cu prefixul *mono* și *bi*, după cum sarea conține unul sau doi atomi de hidrogen. De exemplu : NaH_2PO_4 — fosfat *biacid* de sodiu ; Na_2HPO_4 — fosfat *monoacid* de sodiu.

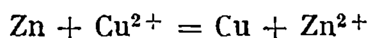
Diferența între mai multe săruri ale aceluiași acid se mai exprimă ținînd seamă de numărul atomilor de metal care intră în compoziția sării prin prefixele *mono*, *di*, *tri*, adăugate la numele metalului. De exemplu : NaH_2PO_4 — fosfat *mono*sodic ; Na_2HPO_4 — fosfat *di*sodic ; Na_3PO_4 — fosfat *tri*sodic.

Pentru a indica o *sare bazică* se intercalează cuvîntul *bazic* între numele radicalului acid și numele metalului sării respective. De exemplu : $Cu_2(OH)_2CO_3$ — carbonat *bazic* de cupru ; $Pb_2(OH)_2(CO_3)_2$ — carbonat *bazic* de plumb.

Sistemul prezent de nomenclatură a sărurilor bazice folosește prefixele *hidroxi*, respectiv *oxi* la anion. De exemplu, $Mg(OH)Cl$ — *hidroxi*clorură de magneziu ; $BiOCl$ — *oxi*clorură de bismut.

Proprietăți. Sărurile sînt substanțe solide, de cele mai multe ori cristalizate. Unele dintre ele sînt colorate, de exemplu sărurile de cupru, fier, mangan, cobalt, nichel etc. Solubilitatea sărurilor în apă este diferită ; unele dintre ele sînt foarte solubile, iar altele au solubilitatea atît de redusă, încît practic pot fi considerate insolubile. În soluție, sărurile sînt disociate în ioni.

a) *Reacția dintre săruri și metale.* În unele cazuri, metalele pot reacționa cu săruri formînd o altă sare și punînd în libertate metalul sării inițiale. De exemplu, zincul înlocuiește cuprul din sulfatul de cupru ; cuprul se depune în stare metalică, iar zincul trece sub formă de sulfat de zinc :

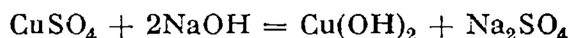


$$Zn + Cu^{2+} = Cu + Zn^{2+}$$

Un metal mai activ poate scoate din soluție numai un alt metal mai puțin activ (v. „Seria tensiunilor electrochimice").

Activitatea metalelor se manifestă numai în cazul acțiunii unui metal liber asupra unui alt metal component al unei săi în soluție. Ea nu se manifestă cînd ambele metale se găsesc sub formă de săruri în soluție.

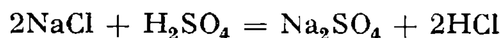
b) *Reacția dintre săruri și hidroxizi alcalini.* Din reacția de dublu schimb dintre hidroxizi alcalini și săruri rezultă o altă sare și o nouă bază. Ca exemplu, se reamintește reacția între sulfatul de cupru și hidroxidul de sodiu, cînd rezultă hidroxidul de cupru și sulfatul de sodiu :



$$CuSO_4 + 2NaOH = Cu(OH)_2 + Na_2SO_4$$

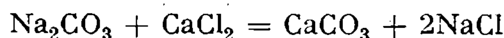
c) *Reacția dintre săruri și acizi.* Sărurile pot forma reacții de dublu schimb cu acizii și rezultă săruri noi și acizi noi. Un exemplu de asemenea

reacție este reacția dintre clorura de sodiu și acidul sulfuric, cînd rezultă sulfatul de sodiu și acidul clorhidric, care se degajă :



$$2NaCl + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2HCl$$

d) *Reacția dintre două săruri diferite.* Sărurile pot reacționa și între ele formînd două săruri noi. De exemplu, carbonatul de sodiu poate reacționa cu clorura de calciu ; se obține carbonatul de calciu și clorura de sodiu :



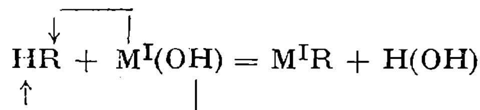
$$Na_2CO_3 + CaCl_2 = CaCO_3 + 2NaCl$$

Această metodă este folosită atunci cînd una dintre sărurile preparate este insolubilă.

Reacțiile dintre săruri și hidroxizi alcalini, acizi sau alte săruri se pot desfășura în ambele sensuri sau într-un singur sens (cînd cel puțin unul din produsele de reacție se poate îndepărta din amestec).

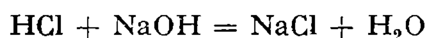
Metode generale de obținere. Există mai multe posibilități de preparare a sărurilor.

a) *Reacția dintre un acid și o bază.* Notînd acidul cu HR (în care R reprezintă radicalul acid) și baza cu M(OH) (în care M reprezintă metalul bazei), reacția de dublu schimb care are loc se poate scrie :



$$HR + M^{I}(OH) = M^{I}R + H(OH)$$

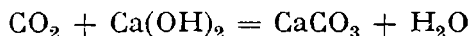
Ca exemplu se reamintește reacția dintre acidul clorhidric și hidroxidul de sodiu :



$$HCl + NaOH = NaCl + H_2O$$

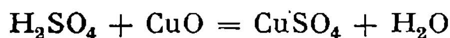
În locul acizilor și bazelor se pot folosi și anhidridele lor. Astfel, o sare poate fi preparată prin :

— *reacția dintre o anhidridă acidă și o bază* ; de exemplu, reacția dintre bioxidul de carbon și hidroxidul de calciu, cînd se obține carbonatul de calciu și apă :



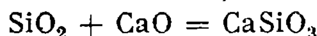
$$CO_2 + Ca(OH)_2 = CaCO_3 + H_2O$$

— *reacția dintre un acid și o anhidridă bazică* ; de exemplu, reacția dintre acidul sulfuric și oxidul de cupru, cînd se obține sulfatul de cupru și apă :



$$H_2SO_4 + CuO = CuSO_4 + H_2O$$

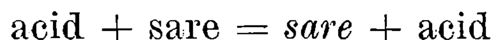
— *reacția dintre o anhidridă acidă și o anhidridă bazică* ; de exemplu, la încălzire, din bioxidul de siliciu și oxidul de calciu se obține silicatul de calciu :



$$SiO_2 + CaO = CaSiO_3$$

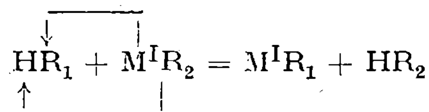
Acest proces de formare a unei sări este un simplu proces de adiție spre deosebire de primele două metode, care reprezintă reacții de schimb.

b) *Reacția dintre un acid și o sare.* Reacția care stă la baza acestei metode se poate exprima :



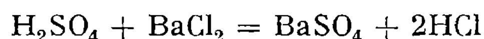
$$\text{acid} + \text{sare} = \textit{sare} + \text{acid}$$

sau, notînd acidul inițial cu HR_1 și sarea inițială cu M^IR_2 :



$$HR_1 + M^IR_2 = M^IR_1 + HR_2$$

Ca exemplu se indică reacția dintre acidul sulfuric și clorura de bariu, cînd rezultă sulfatul de bariu și acidul clorhidric :



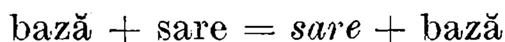
$$H_2SO_4 + BaCl_2 = BaSO_4 + 2HCl$$

Deși această reacție generală reprezintă o metodă de obținere a acizilor, ea poate fi folosită și pentru prepararea unor săruri. Pentru aceasta trebuie, însă, să se desfășoare într-un singur sens, ceea ce este posibil cînd :

— sarea rezultată din reacție este greu solubilă, ca în exemplul de mai sus ;

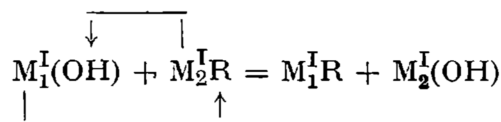
— acidul rezultat din reacție este volatil (ca în cazul reacției între acidul sulfuric și clorura de sodiu, cînd rezultă acidul clorhidric, volatil, și sulfatul de sodiu, solubil).

c) *Reacția între o bază și o sare.* O bază alcalină poate reacționa cu o sare pentru a forma o altă sare și o altă bază :



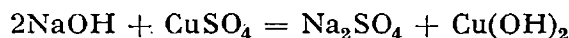
$$\text{bază} + \text{sare} = \textit{sare} + \text{bază}$$

Folosind notațiile generale pentru baza inițială $M_1^I(OH)$ și pentru sarea inițială M_2^IR, reacția de dublu schimb între aceste substanțe este :



$$M_1^I(OH) + M_2^IR = M_1^IR + M_2^I(OH)$$

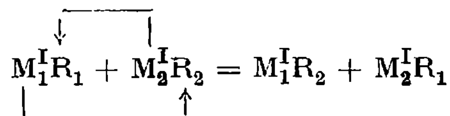
Ca exemplu se reamintește reacția între sulfatul de cupru și hidroxidul de sodiu, cînd rezultă sulfatul de sodiu și hidroxidul de cupru :



$$2NaOH + CuSO_4 = Na_2SO_4 + Cu(OH)_2$$

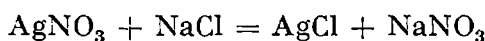
Această reacție este însă folosită în practică mai mult pentru prepararea bazelor insolubile.

d) *Reacția între două săruri.* Două săruri pot reacționa între ele pentru a forma două săruri noi. Reacția poate fi reprezentată în forma generală :



$$M_1^IR_1 + M_2^IR_2 = M_1^IR_2 + M_2^IR_1$$

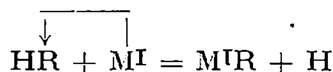
Ca exemplu se reaminteşte reacţia între azotatul de argint şi clorura de sodiu, cînd se formează clorura de argint şi azotatul de sodiu :



$$AgNO_3 + NaCl = AgCl + NaNO_3$$

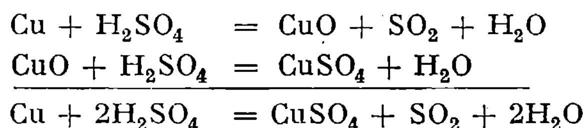
Această metodă se aplică totdeauna cînd una dintre sărurile rezultate se poate separa de cealaltă datorită insolubilităţii sau volatilităţii. (În exemplul de mai sus, AgCl fiind un precipitat, se separă uşor).

e) *Reacţia între un metal şi un acid.* Metalele mai active decît hidrogenul îl pot înlocui în acizi cu formare de sare şi degajare de hidrogen :



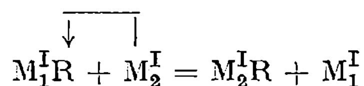
$$HR + M^I = M^IR + H$$

Metalele mai puţin active decît hidrogenul reacţionează numai cu acizi oxidanţi ; se formează, de asemenea, o sare (însă hidrogenul nu se mai degajă, fiind oxidat la apă) :



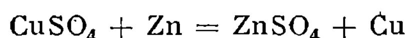
$$Cu + H_2SO_4 = CuO + SO_2 + H_2O$$
$$CuO + H_2SO_4 = CuSO_4 + H_2O$$
$$Cu + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$$

f) *Reacţia între un metal şi o sare.* Un metal poate înlocui într-o sare un alt metal mai puţin activ decît el ; se formează o nouă sare şi se pune în libertate metalul sării iniţiale :



$$M_1^IR + M_2^I = M_2^IR + M_1^I$$

Ca exemplu se reaminteşte acţiunea zincului asupra sulfatului de cupru, cînd se formează sulfatul de zinc şi se separă cupru :



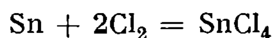
$$CuSO_4 + Zn = ZnSO_4 + Cu$$

g) *Combinarea directă a elementelor.* Aceasta este o metodă folosită pentru obţinerea unor săruri ale hidracizilor. Aşa se poate obţine, de exemplu, sulfura de fier :



$$Fe + S = FeS$$

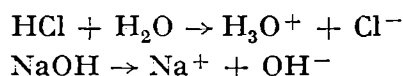
sau clorura stanică :



$$Sn + 2Cl_2 = SnCl_4$$

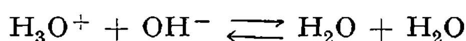
Neutralizarea. O soluţie se numeşte *neutră* dacă nu are nici caracter acid nici caracter bazic. De aceea, pentru neutralizarea unei soluţii diluate de *acid tare* trebuie introdusă în soluţie o *bază tare* pentru ca ionii OH^- ai bazei să neutralizeze reacţia acidă produsă de prezenţa ionilor H^+ (adică H_3O^+) ai acidului din soluţie. În mod similar, pentru a neutraliza o soluţie diluată de bază tare trebuie introdus în soluţie un acid tare. Ca exemplu, se consideră neutralizarea acidului clorhidric cu hidro-

xid de sodiu. Acidul clorhidric, cum şi hidroxidul de sodiu sînt electroliţi tari, deci, practic, complet disociaţi în soluţie :



$$HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$$
$$NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$$

După amestecarea soluţiilor, ionii OH^- şi H_3O^+ formează molecule de apă, extrem de puţin disociate în ioni :

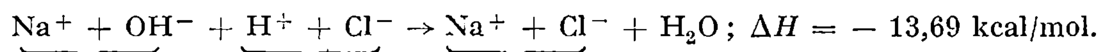


$$H_3O^+ + OH^- \rightleftarrows H_2O + H_2O$$

independent de natura acidului sau a bazei.

Prin formarea moleculelor de apă dispar proprietăţile acide, produse de prezenţa în exces a ionilor H_3O^+, şi cele bazice, cauzate de prezenţa în exces a ionilor OH^-, iar soluţia capătă un caracter neutru, determinat de egalitatea în concentraţie a ionilor H_3O^+ şi OH^-. Momentul cînd toţi ionii H_3O^+ şi OH^- existenţi în soluţie se combină pentru a forma apă reprezintă *momentul de neutralizare*.

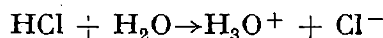
Dovadă că reacţia fundamentală, cînd se tratează o soluţie diluată de acid tare cu o soluţie diluată de bază tare, constă în formarea moleculelor de apă din ioni H_3O^+ şi OH^-, este că variaţia entalpiei, ΔH, care însoţeşte neutralizarea unui acid tare cu o bază tare în soluţie diluată, are o valoare constantă de 13,69 kcal, la 20°C, indiferent de acidul tare şi baza tare care reacţionează :



$$\underbrace{Na^+ + OH^-} + \underbrace{H^+ + Cl^-} \rightarrow \underbrace{Na^+ + Cl^-} + H_2O; \ \Delta H = -13,69 \text{ kcal/mol.}$$

Prin urmare, *căldura de neutralizare* este, practic, independentă de natura acidului şi a bazei existente în soluţie diluată.

Dacă se tratează, însă, un *acid tare* cu o *bază slabă*, pe lîngă procesul de formare a moleculelor de apă, mai are loc şi procesul de ionizare a electrolitului slab. Ca exemplu, cînd se amestecă o soluţie de acid clorhidric cu o soluţie de hidroxid de amoniu rezultă o soluţie care, în primul moment, conţine un număr mare de ioni H_3O^+ şi Cl^- :



$$HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$$

un număr mai mic de ioni $[NH_4]^+$ şi OH^-, cum şi moleculele nedisociate de NH_4OH, conform echilibrului :

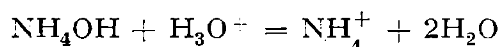


$$NH_4OH \rightleftarrows [NH_4]^+ + OH^-$$

Ionii H_3O^+ şi OH^- se combină formînd molecule de apă, practic nedisociate, ceea ce are drept urmare disociaţia unei alte cantităţi de molecule NH_4OH, şi aşa mai departe. În modul acesta, aproape toate moleculele de NH_4OH disociază.

Deci, în reacţia între un acid tare şi o bază slabă, moleculele de apă se formează pe măsura desfăşurării reacţiei. Deoarece ionii H_3O^+ proveniţi de la acid reacţionează cu ionii OH^- proveniţi de la bază, pentru ca echilibrul să se menţină, disociaţia bazei continuă cît timp se pot forma ioni

OH^-. Prin urmare, neutralizarea unei baze slabe cu un acid tare este reprezentată în întregime prin reacția :



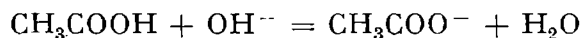
$$NH_4OH + H_3O^+ = NH_4^+ + 2H_2O$$

Cum disociația bazei slabe este însoțită de o absorbție de căldură, variația entalpiei acestei reacții este mai mică decît la reacția de neutralizare între un acid tare și o bază tare :



$$HCl + NH_4OH \rightarrow NH_4Cl + H_2O;\ \Delta H = -\ 12{,}27\ \text{kcal/mol.}$$

Tot așa, dacă se tratează un *acid slab* cu o *bază tare*, prin faptul că ionii OH^- proveniți de la bază reacționează cu ionii H_3O^+ proveniți de la acid, pentru ca echilibrul să se mențină, disociația acidului continuă cît timp se pot forma ioni H_3O^+. De exemplu, neutralizarea acidului acetic cu o bază tare este reprezentată prin reacția :



$$CH_3COOH + OH^- = CH_3COO^- + H_2O$$

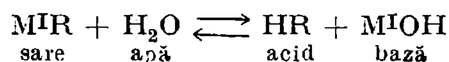
Cum și disociația acidului slab este însoțită de o absorbție de căldură, variația entalpiei unei asemenea reacții este mai mică decît la reacția de neutralizare între un acid tare și o bază tare.

Prin urmare, efectul termic al reacției de neutralizare a unui acid tare cu o bază slabă sau a unui acid slab cu o bază tare depinde de natura combinațiilor.

La neutralizarea *acizilor slabi* cu *baze slabe* se stabilesc echilibre care depind de tăria acidului și a bazei.

Determinarea punctului la care se produce saturarea acizilor cu bazele, adică a *punctului de echivalență*, se face prin titrări ; în acest scop se folosesc indicatori.

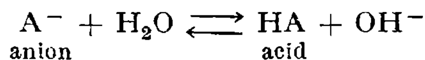
Hidroliza. *Prin hidroliză se înțelege reacția între ionii unei substanțe dizolvate și apa.* Cel mai frecvent hidrolizează sărurile. Prin hidroliza sărurilor rezultă acidul și baza de la care a provenit sarea :



$$\underset{\text{sare}}{M^{I}R} + \underset{\text{apă}}{H_2O} \rightleftarrows \underset{\text{acid}}{HR} + \underset{\text{bază}}{M^{I}OH}$$

Hidroliza unei săruri are loc numai dacă cel puțin unul din componentele sării (acidul sau baza) din care a provenit este un electrolit slab. Ea decurge diferit, în funcție de tăria acidului și a bazei din care este formată sarea.

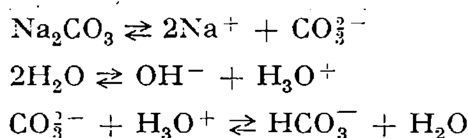
a) *Hidroliza unei săruri formate dintr-un acid slab și o bază tare.* Sarea unui acid slab hidrolizează după reacția :



$$\underset{\text{anion}}{A^-} + H_2O \rightleftarrows \underset{\text{acid}}{HA} + OH^-$$

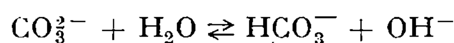
Acidul slab se reformează ; concomitent crește concentrația în ioni de hidroxid, OH^-, astfel încît soluția are reacție alcalină. Un exemplu îl prezintă o soluție de carbonat de sodiu în apă. Carbonatul de sodiu fiind un electrolit tare, este practic complet disociat în ionii Na^+ și CO_3^{2-}. Apa avînd un grad de disociere extrem de mic, numărul redus de ioni H_3O^+

şi OH^- sînt în echilibru cu un număr mare de molecule de apă. Ionii CO_3^{2-} se combină cu ionii H_3O^+ şi formează ionii HCO_3^- (care disociază mult mai greu decît moleculele de H_2CO_3). Legarea ionilor H_3O^+ de ionii CO_3^{2-} strică însă echilibrul; pentru restabilirea lui, disociază un alt număr de molecule de apă. În modul acesta, în soluţie se adună un număr din ce în ce mai mare de ioni OH^-, care împreună cu numărul echivalent de ioni Na^+ reprezintă componentele hidroxidului de sodiu disociat în soluţie:



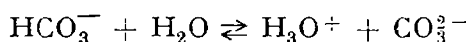
$$Na_2CO_3 \rightleftarrows 2Na^+ + CO_3^{2-}$$
$$2H_2O \rightleftarrows OH^- + H_3O^+$$
$$CO_3^{2-} + H_3O^+ \rightleftarrows HCO_3^- + H_2O$$

adică:



$$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows HCO_3^- + OH^-$$

În realitate, şi ionul HCO_3^- disociază mai departe:

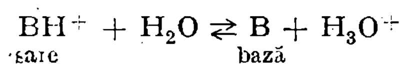


$$HCO_3^- + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + CO_3^{2-}$$

însă gradul lui de disociere este extrem de mic, astfel încît numărul de ioni H_3O^+ rezultaţi, care reintră în soluţie, este cu totul neglijabil.

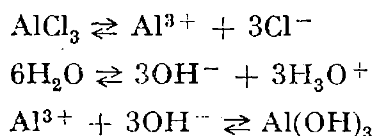
Prin urmare, *la hidroliza unei săruri formate dintr-un acid slab şi o bază tare rezultă cantitatea echivalentă de acid şi bază; cum baza este însă disociată total faţă de acidul disociat parţial, soluţia are o reacţie bazică.*

b) *Hidroliza unei săruri formate dintr-un acid tare şi o bază slabă.* Sarea unei baze slabe hidrolizează după reacţia:



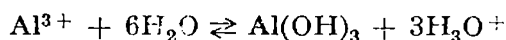
$$\underset{\text{sare}}{BH^+} + H_2O \rightleftarrows \underset{\text{bază}}{B} + H_3O^+$$

Baza slabă se reformează; concomitent creşte concentraţia în ioni de hidroniu, H_3O^+, astfel încît soluţia are reacţie acidă. Un exemplu îl prezintă o soluţie de clorură de aluminiu în apă. În soluţie, în primul moment, va exista un număr mare de ioni Cl^- şi Al^{3+}, proveniţi prin disociaţia clorurii de aluminiu, şi un număr limitat de ioni H_3O^+ şi OH^-, proveniţi prin disociaţia apei. Ionii Al^{3+} se combină cu ionii OH^- pentru a forma hidroxidul de aluminiu, $Al(OH)_3$, o substanţă foarte puţin solubilă. În modul acesta ionii OH^- sînt îndepărtaţi continuu din soluţie şi deci este perturbat echilibrul de disociaţie a apei. Ionii H_3O^+ acumulaţi în urma disociaţiei moleculelor de apă, împreună cu un număr echivalent de ioni Cl^-, formează ionii componenţi ai acidului clorhidric din soluţie:



$$AlCl_3 \rightleftarrows Al^{3+} + 3Cl^-$$
$$6H_2O \rightleftarrows 3OH^- + 3H_3O^+$$
$$Al^{3+} + 3OH^- \rightleftarrows Al(OH)_3$$

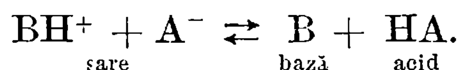
adică:



$$Al^{3+} + 6H_2O \rightleftarrows Al(OH)_3 + 3H_3O^+$$

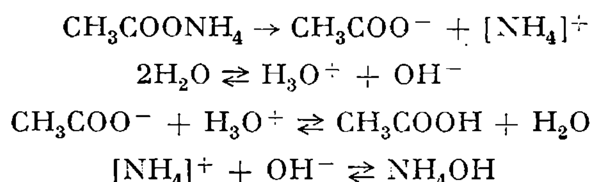
Prin urmare, *la hidroliza unei săruri formate dintr-un acid tare şi o bază slabă, rezultă cantităţi echivalente de acid şi bază; deoarece acidul este însă disociat total faţă de baza disociată parţial, soluţia are reacţie acidă.*

c) *Hidroliza unei săfi formate dintr-un acid slab și o bază slabă.* Sarea unui acid slab cu o bază slabă hidrolizează după reacția:



$$\underset{\text{sare}}{BH^+ + A^-} \rightleftarrows \underset{\text{bază}}{B} + \underset{\text{acid}}{HA}.$$

Un exemplu îl prezintă o soluție de acetat de amoniu în apă. Ca orice sare, acetatul de amoniu în soluție se găsește complet disociat în ioni CH_3COO^- și $[NH_4]^+$. În soluție, însă, ionii CH_3COO^- se combină cu ionii H_3O^+ proveniți prin disociația apei și formează molecule de acid acetic, care este un electrolit slab; ionii NH_4^+ se combină cu ionii OH^- proveniți din disociația apei, spre a forma molecule de hidroxid de amoniu, acesta fiind de asemenea un electrolit slab. Deci reacția de hidroliză a acetatului de amoniu poate fi formulată astfel:



$$CH_3COONH_4 \rightarrow CH_3COO^- + [NH_4]^+$$

$$2H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^-$$

$$CH_3COO^- + H_3O^+ \rightleftarrows CH_3COOH + H_2O$$

$$[NH_4]^+ + OH^- \rightleftarrows NH_4OH$$

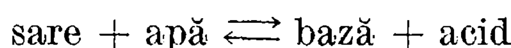
Prin urmare, ionii H_3O^+ și OH^- proveniți prin disociația apei sînt îndepărtați din soluție pe măsura formării acidului acetic și a hidroxidului de amoniu. Amîndoi acești electroliți fiind slabi, sînt foarte puțin disociați în ioni; totuși, gradul de disociere al hidroxidului de amoniu fiind ceva mai mare decît al acidului acetic, înseamnă că în soluție numărul de ioni OH^- depășește într-o măsură foarte mică numărul de ioni H_3O^+. Deci, soluția are un caracter aproape neutru (mai exact, foarte slab bazic).

Deci, *la hidroliza unei săfi formate dintr-un acid slab și o bază slabă reacționează anionul, respectiv cationul sării, cu apa formînd ioni de hidroxid, respectiv de hidrogen (hidroniu), pe lîngă molecule greu disociabile de acid sau de bază.*

Acest caz se deosebește de cazul unei săfi rezultate prin neutralizarea unui acid tare cu o bază tare, cînd ionii sării rezultate prin neutralizare rămîn în soluție, adică nu formează molecule cu ionii apei; din această cauză, concentrația ionilor H_3O^+ și OH^- din soluție rămîne aceeași ca și la apa pură.

Din cele arătate reiese că hidroliza este o reacție parțial inversă neutralizării, sau constituie un fenomen de împiedicare a unei neutralizări complete datorită acțiunii apei. Prin neutralizare, dintr-un acid și o bază rezultă o sare și apă; prin hidroliză, dintr-o sare și apă rezultă un acid și o bază.

Echilibrul hidrolitic este dat de ecuația:



$$\text{sare} + \text{apă} \rightleftarrows \text{bază} + \text{acid}$$

Deoarece concentrația apei poate fi considerată constantă, rezultă expresia constantei de hidroliză:

$$K_h = \frac{[\text{bază}] \cdot [\text{acid}]}{[\text{sare nehidrolizată}]}$$

Ca măsură a hidrolizei foloseşte *gradul de hidroliză*, γ, care reprezintă raportul dintre cantitatea de substanţă hidrolizată şi cantitatea totală de substanţă dizolvată :

$$\gamma = \frac{\text{cantitatea hidrolizată}}{\text{cantitatea totală dizolvată}}$$

Gradul de hidroliză se exprimă în fracţii sau procente. De exemplu, gradul de hidroliză al carbonatului de sodiu în soluţie 0,1 n este 0,029%. Aceasta înseamnă că din 100 molecule Na_2CO_3 dizolvate, numai 2,9 sînt hidrolizate.

Gradul de hidroliză depinde de natura sării, de concentraţia soluţiei şi de temperatură. El este cu atît mai mare cu cît : acidul sau baza rezultată prin hidroliză are o constantă de disociere mai mică, soluţia este mai diluată şi temperatura soluţiei este mai mare (în acest caz, ionizarea proprie a apei, adică concentraţia în ioni H_3O^+ şi OH^-, creşte) :

$$\gamma \approx \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_a \cdot c}}$$

unde K_{H_2O} este produsul ionic al apei; K_a — constanta de disociere a acidului slab (respectiv a bazei slabe) care rezultă la disociere; c — concentraţia soluţiei.

Exemplu. Să se calculeze gradul de hidroliză al unei soluţii de acetat de sodiu, CH_3COONa, de concentraţie 0,1 m, ştiind că constanta de disociere a acidului acetic este $1,76 \cdot 10^{-5}$, iar produsul ionic al apei, $K_{H_2O} = 1,1 \cdot 10^{-14}$.

R e z o l v a r e . Introducînd valorile în relaţia :

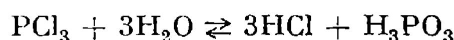
$$\gamma \approx \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_a \cdot c}}$$

rezultă :

$$\gamma \approx \sqrt{\frac{1,1 \cdot 10^{-14}}{1,76 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1}} = 1,2$$

Deci soluţia de acetat de sodiu hidrolizează 0,012 %.

În chimie, noţiunea de hidroliză se mai foloseşte uneori şi într-un sens mai larg. Astfel, reacţia între o halogenură de nemetal şi apă, ca de exemplu între triclorura de fosfor şi apă, cînd rezultă acid clorhidric şi acid fosforos :



$$PCl_3 + 3H_2O \rightleftarrows 3HCl + H_3PO_3$$

este considerată de asemenea ca o hidroliză (componentele apei reacţionează cu componentele halogenurii).

19

FENOMENE DE SUPRAFAȚĂ

TENSIUNEA SUPERFICIALĂ

Tensiunea superficială a lichidelor pure. După cum s-a arătat, asupra moleculelor din interiorul unui lichid acționează forțe de atracție (forțe de coeziune) care se echilibrează reciproc (fig. 85). Spre deosebire de acestea, la moleculele din stratul de lichid superficial, forțele de atracție sînt neechilibrate, deoarece forțele care atrag moleculele din direcția fazei gazoase sînt mult mai slabe; rezultanta forțelor neechilibrate de atracție a moleculelor din stratul superficial este îndreptată spre faza lichidă, pe direcția perpendiculară pe suprafață. Cum raza de acțiune a forțelor intermoleculare este de ordinul 10^{-7} cm, înseamnă că stratul superficial neechilibrat este format de 1—3 molecule.

Ca o consecință a prezenței unor forțe de atracție mari îndreptate spre interiorul lichidului, suprafața acestuia se micșorează pînă la o valoare minimă (pentru cantități mici de lichid suprafața devine sferică). Caracterul spontan al micșorării suprafeței lichidelor indică existența unei *energii superficiale libere.*

Pentru a se mări suprafața lichidului trebuie mărită energia superficială, adică trebuie cheltuită energie pentru a scoate molecula din interiorul lichidului spre suprafață. *Lucrul mecanic necesar pentru a mări o suprafață de 1 cm² se numește tensiune superficială.* Ea se exprimă în erg/cm² sau dyn/cm [1]).

Tensiunea superficială a lichidelor diferă în funcție de natura acestora (volumul molar, polaritatea moleculelor, de proprietatea de a forma legături de hidrogen etc.), adică de mărimea *forțelor de coeziune* ale lichidului și deci de mărimea presiunii interioare (tabela 22).

---

[1]) Termenul de *tensiune superficială* este folosit, impropriu, pentru *energia superficială.* Aceasta reprezintă forța, în dine, care acționează tangențial la suprafața unui lichid pe o linie cu lungimea de 1 cm. Energia superficială și tensiunea superficială sînt egale numeric și dimensional : dyn/cm = erg/cm².

Valorile din tabelă se referă pentru aer ca fază învecinată (forțele de atracție ale moleculelor de gaze pe suprafața unui lichid sînt atît de slabe încît pot fi neglijabile).

Dacă, însă, două lichide nemiscibile vin în contact, atunci tensiunea superficială se micșorează, deoarece forțelor de coeziune li se opun forțele de adeziune dintre cele două specii de molecule. *Forța care, echivalentă tensiunii superficiale, acționează la suprafața de separație între două lichide nemiscibile (sau puțin miscibile) se numește tensiune interfacială* (tabela 23).

Tabela 22

Tensiunea superficială a cîtorva lichide, la 20°C

Substanța	Tensiunea superficială, erg/cm²	Presiunea interioară, At
Mercur	471,6	40 000
Apă	72,8	11 000
Alcool etilic	22,3	—
Benzen	28,9	2 400
Eter etilic	16,9	1 400

Tabela 23

Tensiunea interfacială a cîtorva lichide față de apă, la 20°C

Substanța	Tensiunea interfacială, erg/cm²
Mercur	375
Benzen	34,9
Eter etilic	9,7
Alcool etilic	—

Cu cît atracția moleculară dintre cele două lichide este mai mare, cu atît tensiunea interfacială este mai mică; deci, solubilitatea reciprocă a celor două lichide este mai mare. Astfel, benzenul se dizolvă foarte puțin în apă, eterul etilic se dizolvă mai bine. Cînd forțele de adeziune compensează forțele de coeziune ale unuia din lichide, atunci lichidele care formează cele două faze sînt miscibile în orice proporție, de exemplu sistemul apă-alcool etilic.

Fenomenele de tensiune interfacială au deosebită importanță în legătură cu proprietățile emulsiilor, detergenților, spumelor etc.

Tensiunea superficială scade o dată cu creșterea temperaturii, deoarece pe măsură ce crește temperatura, crește energia cinetică a moleculelor, ceea ce înseamnă o slăbire a forțelor de coeziune și posibilitatea mai mare ca moleculele să ajungă la suprafața lichidului; la temperatura critică, tensiunea superficială a lichidelor este nulă (tabela 24).

Tabela 24

Tensiunea superficială a apei la diferite temperaturi

Temperatura °C	0	10	20	30	40	50	60	70	80	100
Tensiune superficială, erg/cm²	75,64	74,22	72,75	71,18	69,56	67,91	66,18	64,42	62,61	58,85

Tensiunea superficială a soluțiilor. În cazul soluțiilor lichide, tensiunea lor superficială depinde atît de natura dizolvantului, de temperatură și de cealaltă fază limitrofă, cît și de natura și concentrația substanței dizolvate.

La dizolvare sînt posibile trei cazuri:

Notînd cu γ tensiunea superficială a soluției și cu γ_0 — tensiunea superficială a dizolvantului pur, se poate considera:

1) $\gamma = \gamma_0$, substanța dizolvată nu modifică tensiunea superficială a dizolvantului;

2) $\gamma > \gamma_0$, substanța dizolvată mărește tensiunea superficială a dizolvantului;

3) $\gamma < \gamma_0$, substanța dizolvată micșorează tensiunea superficială a dizolvantului.

Substanțele dizolvate se numesc, la primele două cazuri, *substanțe superficial inactive*, iar la al treilea caz, *substanțe superficial active*.

Majoritatea electroliților sînt substanțe superficial inactive. De exemplu, tensiunea superficială a unei soluții 10% de H_2SO_4 în apă este 74,1 dyn/cm, a unei soluții 10% de NaOH în apă este 77,3 dyn/cm, a unei soluții 10% de NaCl în apă este 75,5 dyn/cm.

Soluțiile substanțelor organice polare se comportă ca substanțe superficial active. Din această categorie fac parte uleiurile, acizii grași, esterii etc. De exemplu, tensiunea superficială a unei soluții 0,5 m de acid butiric în apă este 40,1 dyn/cm; o soluție 0,06 m de fenol în apă are tensiunea superficială 43,3 dyn/cm.

Comportarea substanțelor polare ca superficial active se datorește structurii lor asimetrice. Ele sînt formate din radicali de hidrocarburi (care sînt nepolari) și grupe polare (OH, COOH, CHO, NH_2 etc.). Aceste substanțe, acumulîndu-se la interfață, moleculele lor polare se orientează după dipolii moleculelor de apă. Interacțiunea care se produce între moleculele substanței superficial active și moleculele apei (denumită *hidrofilie*[1]), se manifestă prin o bună solubilitate a acestor lichide în apă.

Moleculele lichidelor organice nepolare, de exemplu pentan, hexan, benzen, avînd structură simetrică, comportarea lor este indiferentă de poziția pe care o au la interfață. Această comportare, denumită *hidrofobie*, explică solubilitatea redusă în apă a substanțelor superficial inactive.

ABSORBȚIA

Sorbția. Dintre fenomenele care au loc la suprafața de separație dintre faze în sisteme eterogene, deosebită importanță prezintă acelea care însoțesc modificările de concentrație ale componentelor.

După cum s-a arătat, moleculele din stratul superficial al unui lichid au forțele de atracție neechilibrate, astfel încît suprafața lichidului este într-o stare de dezechilibrare. Tot așa, și suprafața unui solid are un cîmp rezidual de forțe. De exemplu, pe cînd în interiorul rețelei cristaline a clorurii de sodiu fiecare ion este înconjurat de alți șase ioni cu sarcină opusă, cînd ionul se găsește la suprafața unui cub elementar, el este înconjurat numai de cinci ioni; cînd se găsește chiar pe muchia cubului, el

---

[1]) v. „Starea coloidală".

este supus atracției numai a patru ioni cu sarcină contrară, iar dacă ionul este așezat în colțul cubului elementar, atunci este supus atracției a numai trei ioni. Prin urmare, particulele de la suprafață, ale căror forțe de atracție nu sînt complet echilibrate, creează în stratul superficial un cîmp de forțe. De aceea, proprietățile straturilor superficiale ale unei substanțe sînt oarecum diferite de proprietățile straturilor interioare.

Pe măsura creșterii gradului de dispersie a substanței crește suprafața totală și ca urmare proprietățile superficiale se manifestă din ce în ce mai accentuat.

Din cauza cîmpului de forțe existent la suprafață, substanțele au tendința mai mult sau mai puțin accentuată să rețină molecule, atomi sau ioni din mediul înconjurător.

Acumularea la suprafața unei substanțe solide (sau lichide) a unei alte substanțe se numește adsorbție.

Adsorbția nu trebuie confundată cu absorbția. Prin adsorbție se produce o concentrare în exces a unei faze la suprafața de separație între două faze. Dacă, însă, una din faze pătrunde mai mult sau mai puțin uniform în cealaltă fază, fenomenul se numește *absorbție*. Comun ambelor procese este procesul de reținere a unei substanțe de către altă substanță, care se petrece într-un sistem eterogen, la contactul dintre două (sau mai multe) faze. Procesul general se numește *sorbție.*

Substanța pe a cărei suprafață se produce adsorbția se numește de obicei *adsorbant*, iar substanța care se adsoarbe pe suprafață se numește *adsorbat* sau *substanță adsorbită.* În mod corespunzător, la sorbție se deosebește *sorbantul* și *sorbatul.*

Îndepărtarea unei substanțe sorbite de pe (sau din) sorbat se numește desorbție.

Mangalul, gelul de silice, oxidul de aluminiu, oxidul de zinc, unele metale, ca platina, cuprul, nichelul, preparați în mod special, au bune proprietăți adsorbante.

Adsorbția depinde atît de natura adsorbantului, cît și de natura substanței adsorbite. De exemplu, nichelul adsoarbe puternic hidrogenul și numai în mică măsură azotul.

Adsorbția gazelor. *Cantitatea unui gaz adsorbit de un solid crește cu creșterea presiunii și cu scăderea temperaturii.* Variația adsorbției unui gaz cu presiunea la o temperatură constantă poate fi reprezentată grafic; curbele respective se numesc *izoterme de adsorbție* (fig. 110).

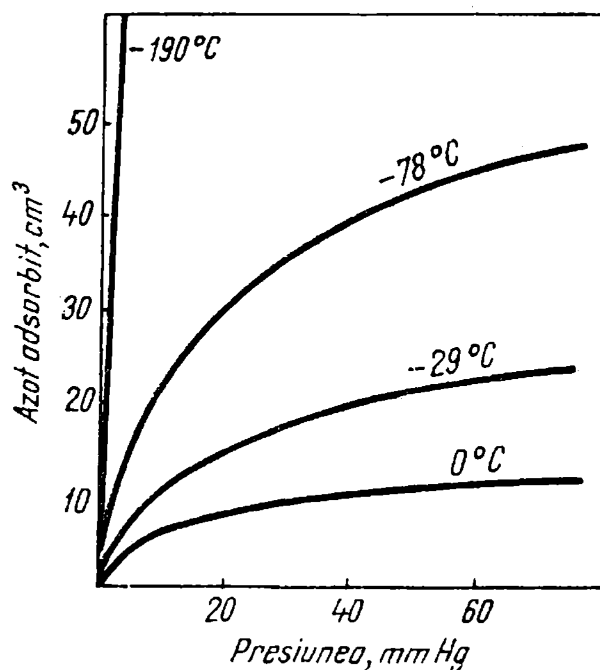


Fig. 110. Izotermele de adsorbție ale azotului pe cărbune, la diferite temperaturi și presiuni.

În special la temperaturi joase, adsorbția crește repede cu creșterea

presiunii. Tot așa, micșorarea temperaturii, la o presiune dată, este însoțită de o creștere simțitoare a adsorbției gazelor. Acest fapt este utilizat la realizarea unui vid într-un recipient : legînd de recipient un vas cu cărbune de lemn răcit puternic, capacitatea de adsorbție a cărbunelui este atît de mare încît poate adsorbi o cantitate de gaz din recipient, realizînd astfel o mare reducere de presiune.

Descreșterea adsorbției cu creșterea temperaturii arată, în conformitate cu principiul lui Le Chatelier, că adsorbția unui gaz este însoțită de o micșorare a entalpiei, adică de dezvoltare de căldură. Căldura eliberată în timpul adsorbției se numește *căldură de adsorbție.*

Variația adsorbției unui gaz cu presiunea, la temperatură constantă, se reprezintă uneori prin relația cunoscută sub denumirea de *izoterma de adsorbție a lui Freundlich* :

$$a = kp^n, \text{ respectiv } \lg a = \lg k + n \lg p,$$

unde a este cantitatea de gaz adsorbit de unitatea de masă (de exemplu 1 g) de adsorbant, la presiunea p, iar k și n sînt constante pentru substanța adsorbită și adsorbant, la temperatura respectivă.

Adsorbția din soluții. Concentrația unei substanțe dizolvate este mai mare la suprafața unui lichid decît în interiorul soluției. Această comportare este exprimată prin relația cunoscută ca *ecuația de adsorbție a lui Gibbs* :

$$\Gamma = \frac{c}{RT} \cdot \frac{d\gamma}{dc},$$

unde Γ este concentrația în exces a substanței dizolvate pe 1 cm^2 de suprafață ; c — concentrația soluției diluate ; R — constanta gazelor perfecte ; T — temperatura absolută ; $d\gamma/dc$ — variața tensiunii superficiale a soluției cu concentrația soluției.

Conform acestei ecuații, substanțele care produc o micșorare a tensiunii superficiale a dizolvantului ($d\gamma/dc$ este negativ) vor avea o concentrație mai mare la suprafața soluției decît în interiorul ei (Γ are valoare pozitivă). Substanțele care măresc tensiunea superficială a dizolvantului ($d\gamma/dc$ este pozitiv) vor avea o concentrație mai mică la suprafața soluției decît în interiorul ei (Γ are valoare negativă). Această comportare se numește *adsorbția negativă.*

Prin urmare, se poate considera că o substanță va fi adsorbită din o soluție de un adsorbant solid dacă această substanță reduce tensiunea superficială a dizolvantului. Apa are o tensiune superficială mare, care este micșorată de diferite substanțe dizolvate. Aceste substanțe dizolvate pot fi adsorbite din soluții apoase de către cărbune. Variația adsorbției unei substanțe din soluție în funcție de concentrație se poate reprezenta prin *izoterma de adsorbție a lui Freundlich* în forma :

$$a = kc^n, \text{ respectiv } \lg a = \lg k + n \lg c,$$

unde a este cantitatea de substanță dizolvată adsorbită de unitatea de

masă (de exemplu 1 g) de adsorbant dintr-o soluție de concentrație c, iar k și n sînt constante pentru adsorbantul și substanța adsorbită, la o temperatură anumită.

În fig. 111 se arată izoterma de adsorbție a acidului acetic pe cărbune activ.

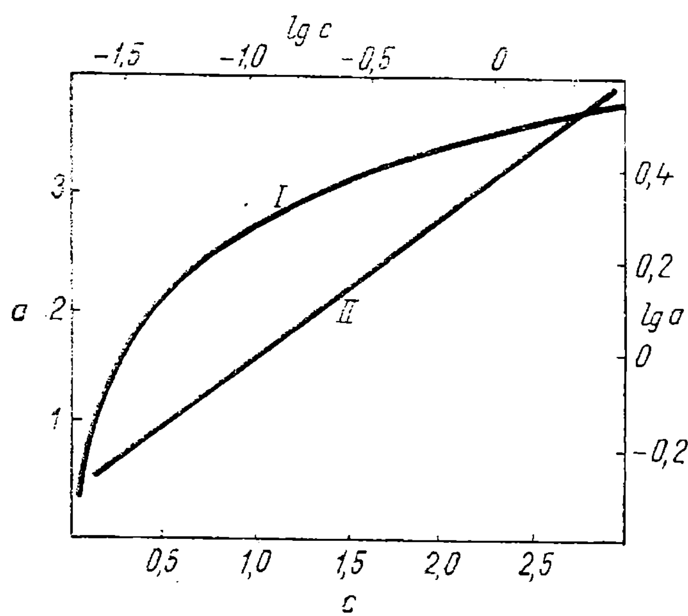


Fig. 111. Izoterma de adsorbție a acidului acetic pe cărbune:
I — variația lui *a* în funcție de *c*; *II* — variația lui lg *a* în funcție de *c*.

Tipuri de adsorbție. După natura interacțiunii care reține substanța adsorbită pe suprafața adsorbantului se deosebesc: *adsorbția van der Waals* sau *adsorbția fizică* și *adsorbția activată* sau *chimiosorbție*. De exemplu, dacă un gaz vine în contact cu suprafața unei substanțe solide se produce o atracție (prin forțe van der Waals) între moleculele de la suprafața solidului și moleculele de gaz, atracție care este mărită cînd aceste molecule sînt polare. Cum asemenea interacțiuni nu modifică structura internă a moleculelor de gaz fixate (adică distribuția electronilor de valență), fenomenul este o adsorbție fizică.

Acest tip de adsorbție se manifestă mai ales la temperaturi joase. El se caracterizează printr-o căldură de adsorbție mică (5—10 kcal/mol gaz). O altă caracteristică a adsorbției fizice este că, pentru adsorbant, capacitatea de adsorbție depinde mult de ușurința cu care gazul se lichefiază. Pentru exemplificare se indică în tabela 25 volumele de gaze adsorbite de 1 g cărbune la temperatura de 15°C și presiunea de 1 At. Adsorbția fizică este un proces reversibil; la reducerea presiunii are loc o desorbție (după aceeași izotermă de adsorbție).

Tabela 25

Adsorbția unor gaze pe cărbune

Gazul	Punctul de fierbere, °C	Volumul adsorbit, ml
Bioxid de sulf	— 9,9	380
Clor	— 34,5	235
Amoniac	— 33,7	181
Acid clorhidric	— 84,9	72
Bioxid de carbon	.	48
Metan	—161,3	16,2
Oxid de carbon	—191,4	9,3
Oxigen	—182,3	8,2
Azot	—195,7	8,0
Hidrogen	—252,7	4,7

Dacă însă legăturile din moleculele de gaz se modifică, probabil în urma interacțiunii cu suprafața adsorbantului, adică sistemul electronilor de valență a substanței adsorbite se schimbă prin faptul că se formează legături noi în locul celor inițiale, fenomenul este o *adsorbție activată* sau *chimiosorbție*. La chimiosorbție, căldura de adsorbție este mult mai mare decît la adsorbția van der Waals (10—100 kcal/mol).

Chimiosorbția nu este un proces reversibil. Ea are un caracter specific, care depinde de proprietățile chimice ale

adsorbantului și ale gazului adsorbit. De exemplu, adsorbția oxigenului pe cărbune la circa 300°C este o chimiosorbție; dovadă este cedarea lui sub formă de oxizi de carbon. Hidrogenul molecular adsorbit pe suprafața unor metale este mai activ din punct de vedere chimic decît hidrogenul gazos liber, probabil pentru că se găsește în stare de atomi liberi.

Adsorbția fizică și adsorbția chimică constituie cazuri limită; de cele mai multe ori însă nu se poate face o deosebire netă între ele.

Aplicațiile adsorbției. Adsorbția este foarte importantă prin aplicațiile ei. Astfel, ea are rol hotărîtor în cataliza eterogenă, unde substanțele reactante sînt adsorbite pe suprafața catalizatorului. Separarea componentelor dintr-un amestec de gaze se face prin adsorbție pe substanțe superficial active (cărbune activ, gel de silice, pămînturi decolorante etc.). Așa se recuperează dizolvanții volatili sau se obține benzenul din gaze de cocserie.

Dintre domeniile de aplicare a adsorbției se mai menționează reținerea substanțelor toxice cu ajutorul măștilor contra gazelor; purificarea, albirea și limpezirea unor soluții (de exemplu de zahăr, glicerină, ulei, grăsimi) cu ajutorul cărbunilor, argilelor, silicagelului etc.; adsorbția coloranților organici pe fibre; purificarea și dedurizarea apelor cu zeoliți, permuțiți și rășini schimbătoare de ioni; separarea pămînturilor rare și a elementelor transuranice cu ajutorul unor rășini schimbătoare de ioni etc. Principiul cromatografiei se bazează pe adsorbția selectivă a componentelor unui amestec care trebuie separate.

Adsorbția are rol însemnat și la cristalizare. Prima etapă a cristalizării este formarea germenilor; aceștia adsorb apoi ionii sau moleculele corespunzătoare și îi includ în structura cristalină.

Pentru a realiza o adsorbție eficace, suprafața adsorbantului trebuie să fie cît mai mare; de aceea, adsorbanții buni sînt materialele care au o structură poroasă sau se găsesc în stare fin divizată.

În practică, drept adsorbanți se folosesc gelul de silice (silicagelul), alumina, caolinul, dar mai ales cărbunii activi.

20

STAREA COLOIDALĂ

Generalități. Inițial, substanțele au fost împărțite în două mari clase : *cristaloizi* și *coloizi*, după viteza cu care soluțiile lor trec prin membrane de pergament. După *T. Graham* (1861), cristaloizii sînt substanțe care pot difuza ușor prin apă, pot trece prin membrane de pergament și au proprietatea de a se depune din soluții sub formă cristalină ; coloizii sînt substanțe care difuzează numai în foarte mică măsură în apă, nu pot trece prin membrane semipermeabile și nu cristalizează din soluții, ci se separă sub formă de precipitate amorfe. Denumirea de coloizi a fost dată acestei din urmă categorii de substanțe, după reprezentantul ei tipic, cleiul (în lb. greacă *kolla* = clei).

Ulterior s-a constatat că distincția între cristaloizi și coloizi nu este rigidă, întrucît se pot obține soluții coloidale din cristaloizi tipici (de exemplu, clorura de sodiu, care în apă formează o soluție reală, cu benzenul formează o soluție coloidală), după cum se pot obține soluții reale din coloizi tipici (de exemplu taninul, care cu apa formează o soluție coloidală, cu alcoolul etilic formează o soluție reală). De asemenea, studii cu raze X au arătat că particule din sisteme coloidale au deseori un caracter pur cristalin.

Prin urmare, nu se pot considera coloizii ca o clasă deosebită de clasa cristaloizilor ; se poate vorbi numai de o *stare coloidală* (sau *coloidă*), ca stare comună, posibilă, pentru toate substanțele și determinată de anumite limite de dimensiuni ale particulelor dispersate, sau de un *sistem coloidal*.

Caracterizarea sistemelor coloidale. Într-o soluție reală, de exemplu de zahăr sau sare în apă, particulele substanței dizolvate au dimensiuni de molecule sau ioni (diametrul particulelor este mai mic de 10^{-7} cm). Suspensiile sau emulsiile conțin, însă, particule atît de mari, încît pot fi observate cu microscopul obișnuit sau chiar cu ochiul liber (diametrul particulelor este mai mare de 10^{-5} cm). Între aceste două limite se găsesc sistemele coloidale. Prin urmare, *starea coloidală se caracterizează prin prezența unor particule care sînt mai mari decît moleculele, însă nu suficient de mari pentru a fi observate cu microscopul sau cu ochiul liber*. De aceea, ca limite

ale dimensiunilor particulelor în stare coloidală se consideră $2 \cdot 10^{-5}$ cm, adică 0,2 μ (limita inferioară a divizibilității microscopice) și $5 \cdot 10^{-7}$ cm, adică 5 mμ.

Deși nu există o linie de demarcație între soluțiile reale (moleculare) și soluțiile coloidale, pe de o parte, și între soluțiile coloidale și suspensiile, pe de altă parte, — între aceste tipuri de sisteme fiind tranziții graduale —, totuși sistemele coloidale manifestă anumite proprietăți care le așază într-o categorie aparte.

Proprietățile caracteristice sistemelor coloidale se datoresc faptului că raportul dintre suprafața și volumul particulelor este foarte mare. La soluțiile reale, sistemul este format dintr-o singură fază, deoarece nu există suprafață de separație între particulele substanței dizolvate și dizolvant. La soluțiile coloidale și suspensii, sisteme formate din două faze, pentru fiecare particulă există suprafețe de separație între particulă și lichid. Suprafața totală de separație este cu atît mai mare, cu cît particulele divizate au suprafață totală mai mare, adică dimensiuni mai mici.

Pentru exemplificare, în tabela 26 se arată creșterea suprafeței totale obținute la divizarea unui cub cu latura de 1 cm, în cuburi cu dimensiuni din ce în ce mai mici.

În soluțiile coloidale, la care particulele au dimensiuni cuprinse între $2 \cdot 10^{-5}$ și $5 \cdot 10^{-7}$ cm, interfața particulă/mediu este foarte mare, așa încît proprietățile caracteristice, — ca de exemplu adsorbția —, se manifestă în largă măsură, spre deosebire de suspensii, la care, particulele avînd dimensiuni relativ mari, deci suprafața totală relativ mică, fenomenele de suprafață abia sînt evidente.

Sisteme disperse. Un sistem dispers este un sistem format din două faze : *faza dispersă*, adică faza care formează particulele distribuite, și *mediul de dispersie*, adică mediul în care particulele sînt distribuite. Sistemele coloidale la care mediul de dispersie este un lichid se numesc *soli* ; dacă mediul de dispersie este gazos, sistemele coloidale se mai numesc

Tabela 26

Creșterea suprafeței de separație cu gradul de diviziune

Latura cubului, cm	Numărul cuburilor obținute prin divizare	Suprafața totală a cuburilor rezultate, cm^2
1	1	6
$1 \cdot 10^{-1}$	10^3	$6 \cdot 10$
$1 \cdot 10^{-2}$	10^6	$6 \cdot 10^2$
$1 \cdot 10^{-3}$	10^9	$6 \cdot 10^3$
$1 \cdot 10^{-4}$	10^{12}	$6 \cdot 10^4$
$1 \cdot 10^{-5}$	10^{12}	$6 \cdot 10^5$
$1 \cdot 10^{-6}$	10^{15}	$6 \cdot 10^6$
$1 \cdot 10^{-7}$	10^{18}	$6 \cdot 10^7$
$1 \cdot 10^{-8}$	10^{21}	$6 \cdot 10^8$

Tabela 27

Clasificarea sistemelor coloidale după starea de agregare a fazelor

Mediul de dispersie	Faza dispersă	Denumirea sistemului
Gazos	Lichidă	Ceață
	Solidă	Fum
Lichid	Gazoasă	Spumă
	Lichidă	Emulsie coloidală
	Solidă	Suspensie coloidală
Solid	Gazoasă	Spumă solidă
	Lichidă	Incluziuni de lichide dispersate coloidal
	Solidă	Aliaje

aerosoli. Uneori, mediul de dispersie poate fi și solid. Ținînd seamă că și faza dispersă poate fi solidă, lichidă sau gazoasă, înseamnă că există variate tipuri posibile de sisteme coloidale (tabela 27). Dintre aceste tipuri de sisteme coloidale, mai importante sînt cele la care mediul de dispersie este lichid.

Sistemele coloidale la care mediul de dispersie este un lichid și faza dispersă un solid se clasifică în două subgrupe, diferențiate prin raporturile dintre faza dispersă și mediul de dispersie.

Dacă între faza dispersă și mediul de dispersie practic nu se manifestă interacțiuni, solii respectivi se numesc *liofobi*. În cazul cînd mediul de dispersie este apa, ei se numesc *hidrofobi*. Particulele de astfel de soli nu adsorb moleculele fazei lichide în care sînt dispersate. Diferite metale, sulful, unele sulfuri, clorura sau bromura de argint pot forma soli liofobi.

Dacă între substanța dispersată și mediul de dispersie se manifestă interacțiuni accentuate, solii respectivi se numesc *liofili*. În cazul în care mediul de dispersie este apa, ei se numesc *hidrofili*. Particulele de astfel de soli adsorb moleculele fazei lichide în care sînt dispersate. Bioxidul de siliciu hidratat, sau bioxidul de staniu hidratat, oxidul de fier hidratat etc. formează soluții de coloizi hidrofili. Mai accentuată este această proprietate la guma arabică, gelatină, albumină etc. Particulele dispersate coloid leagă un număr mare de molecule de apă, formînd un fel de înveliș, pe care le rețin chiar la separarea din soluție.

Prepararea soluțiilor coloidale. Soluțiile coloidale se pot obține fie prin *dispersare*, pornind de la substanțe dispersate macroscopic, fie prin *condensare*, pornind de la substanțe dispersate molecular (ioni, atomi sau molecule), adică de la soluții reale.

Un caz special îl prezintă anumite substanțe organice care au molecule foarte mari (macromolecule), cum sînt : albumina, amidonul, cauciucul cleiul etc. Moleculele acestora avînd dimensiunile particulelor coloidale, soluțiile lor, deși cu dispersie moleculară, au proprietăți comune cu ale soluțiilor coloidale.

Metode de dispersie. Un material grosier poate fi divizat prin diferite metode pînă la dimensiunea particulelor coloidale, care rămîn un timp în stare dispersată.

Cea mai importantă și utilizată este metoda *peptizării*. Ea constă în adăugarea unui agent de peptizare (de obicei un electrolit) la un precipitat proaspăt preparat ; în modul acesta, interacțiunea între particule slăbește și acestea se pot îndepărta unele de altele trecînd într-un sol. De exemplu, un hidrosol de oxid feric hidratat se obține adăugînd într-un precipitat de oxid feric hidratat, proaspăt preparat, cîteva picături de soluție diluată de hidroxid alcalin.

Pentru *mărunțirea mecanică*, substanța care trebuie dispersată, împreună cu mediul de dispersie (și cu un agent de stabilizare) sînt trecute prin mori coloidale. (Morile coloidale au aplicație în tehnică mai ales pentru obținerea pigmenților minerali necesari vopselelor cu putere mare de acoperire, pentru prepararea grafitului lubrifiant, a materialelor de umplutură pentru cauciuc, hîrtie etc.)

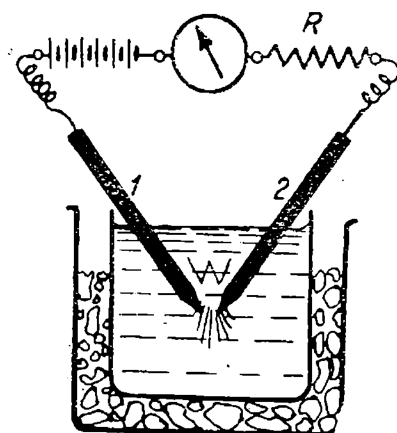


Fig. 112. Schema dispozitivului pentru pulverizarea electrică a metalelor :
1, 2 – electrozi de metal; *R* – reostat.

Dispersia electrică (*electrodispersia*) constă în formarea unui arc electric între doi electrozi din metalul respectiv, introduşi sub apă (fig. 112). Datorită temperaturii înalte a arcului electric, metalul este trecut în stare de vapori, care sînt apoi condensaţi de apă în particule coloidale. În modul acesta se obţin hidrosoli de aur, argint, platină. Metoda modificată poate fi aplicată şi la nemetale.

O metodă de dispersare care se aplică în anumite cazuri este metoda *ultrasunetelor* emise de un generator.

Metode de condensare. Agregarea particulelor mai mici (ioni, atomi şau molecule) prezente într-o soluţie reală, pînă la obţinerea dimensiunilor coloidale se realizează prin diferite metode : unele fizice, de cele mai multe ori, însă, chimice.

Dintre *metodele fizice de condensare*, mai cunoscută este metoda bazată pe *înlocuirea dizolvantului* : mediul de dispersie în care faza dispersă formează o soluţie reală este înlocuit cu alt mediu în care substanţa ce formează faza dispersă nu mai este solubilă, iar cele două lichide sînt miscibile. Astfel, dacă o soluţie alcoolică de cauciuc sau răşină este picurată în apă (în care cauciucul sau răşina nu este solubilă), se obţine o soluţie lăptoasă suprasaturată, din care se separă particnle coloidale de cauciuc (răşină). Prin înlocuirea dizolvantului (alcoolului) cu apa s-a produs o agregare de molecule în particule coloidale.

Formarea de germeni de cristalizare într-o soluţie suprasaturată şi creşterea acestora pînă la dimensiunile particulelor coloidale este de asemenea o metodă de condensare.

Metodele chimice de condensare se bazează pe principiul trecerii, printr-o reacţie chimică adecvată, a particulelor prezente în soluţie iniţial sub formă de ioni sau molecule, în particule insolubile de dimensiuni coloidale (în acest caz, însă, trebuie dată atenţie condiţiilor de lucru, pentru ca creşterea particulelor rezultate să se oprească la o anumită dimensiune).

Astfel, prin *reducerea* unor săruri sau oxizi de metale în soluţii se pot obţine uneori metalele respective. De exemplu, hidrosolul de aur se obţine prin reducerea unei soluţii de clorură aurică cu formaldehidă. *Oxidarea* este o altă posibilitate de preparare a unor soluţii coloidale. De exemplu, prin oxidarea (cu oxigen sau cu bioxid de sulf) a hidrogenului sulfurat se obţine un sol de sulf. *Hidroliza* unor săruri de metale slab electropozitive în soluţii apoase duce la formarea de oxizi hidrataţi. Astfel, picurînd cu atenţie o soluţie diluată de clorură ferică în apă, la cald, se obţine o soluţie coloidală de oxid feric hidratat, $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$ [1]). Şi alte reacţii de dublu

---

[1]) Cercetări cu raze X au arătat că în soluţiile coloidale ale unor oxizi, ca SiO_2, SnO_2, TiO_2, Al_2O_3, Cr_2O_3, Fe_2O_3, aceste substanţe se găsesc într-o stare extrem de fin dispersată. Din

schimb pot duce la formarea de soluții coloidale. De exemplu, prin trecerea unui curent de hidrogen sulfurat printr-o soluție de anhidridă arsenioasă (acid arsenios), As_2O_3, se formează sulfură de arsen coloidală, $As_2S_3 \cdot xH_2O$.

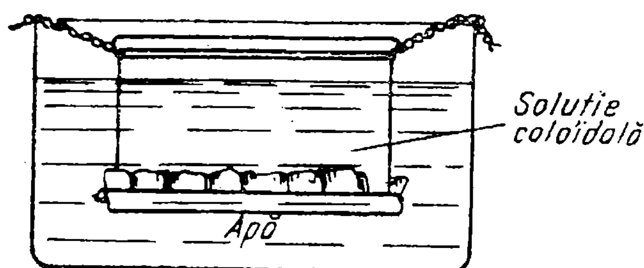


Fig. 113. Dializor.

Separarea dispersiilor coloidale. Pentru separarea dispersiilor coloidale de soluții reale se folosește mai ales dializa și ultrafiltrarea.

Dializa se aplică la separarea substanțelor pe baza diferenței de difuziune a acestora prin membrane semipermeabile de natură vegetală sau animală. Pentru aceasta, soluția coloidală impurificată cu o substanță dizolvată este introdusă într-un *dializor*, dispozitiv alcătuit în principiu dintr-un cilindru de sticlă, care are drept fund o membrană semipermeabilă. Dacă dializorul se cufundă într-un vas cu apă distilată sau alt dizolvant (fig. 113), moleculele și ionii trec prin membrana dializorului răspîndindu-se în apă, pe cînd particulele coloidale sînt reținute și rămîn în soluția inițială. Viteza de dializă depinde de suprafața membranei dializorului în raport cu cantitatea de soluție supusă dializei, cum și de diferența de concentrație a substanțelor permeabile prin membrană, în cele două părți ale acesteia. De aceea, schimbînd de mai multe ori dizolvantul, substanța dizolvată poate fi practic complet îndepărtată din soluția coloidală.

Aplicarea unui cîmp electric accelerează dializa. Dispersia coloidală impurificată se așază între două membrane semipermeabile; de fiecare parte a acestora se găsește apă pură și cîte un electrod. Prin aplicarea unei forțe electromotoare ionii electrolitului care impurifică dispersia coloidală migrează spre electrozi, prin membrane. În modul acesta, dispersia coloidală este purificată. *Electrodializa* se folosește pentru purificarea biocoloizilor (proteine, polizaharide, enzime, hormoni etc.).

Ultrafiltrarea se folosește nu numai la separarea particulelor coloidale de substanțele dizolvate, ci și la separarea coloizilor între ei. În acest scop se întrebuințează membrane cu diferite mărimi ale porilor, preparate din hîrtie de filtru specială, acoperită cu un strat de colodiu. Ultrafiltrarea are multe aplicații nu numai în cercetările chimiei coloidale, ci și în chimia analitică, în biochimie, biologie, bacteriologie, medicină etc.

Proprietățile optice ale dispersiilor coloidale. Deși particulele coloidale au dimensiuni prea mici ca să fie observate la microscopul obișnuit, prezența lor poate fi pusă în evidență prin mijloacele optice. Spre deosebire de soluțiile reale, care sînt optic „goale" (transparente) cînd sînt străbătute

---

cauza suprafeței lor mari, particulele rețin atît de puternic apa prin adsorbție (în parte și prin capilaritate), încît nu s-a stabilit dacă conțin și apă legată chimic. De aceea, precipitatele respective au fost numite *oxizi hidratați* și nu *hidroxizi*; ele se notează, de exemplu, $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$.

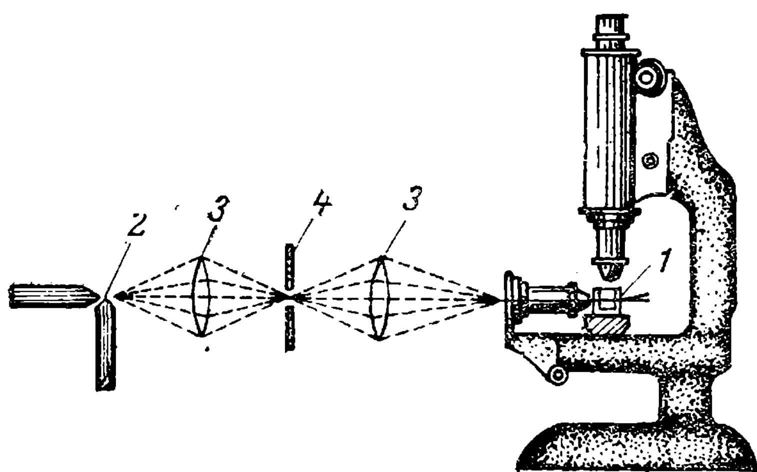


Fig. 114. Schema ultramicroscopului:
1 – cuvă cu soluția de cercetat; 2 – sursă de lumină; 3 – lentilă; 4 – diafragmă.

de un fascicul de lumină, — adică traiectoria luminii nu poate fi observată, — la soluțiile coloidale, cînd sînt străbătute de un fascicul de lumină, traiectoria acesteia este vizibilă. La baza acestui fenomen optic stă fenomenul de difuziune a luminii, care se datorește difracției razelor de lumină (abatere de la propagarea rectilinie); fiecare piedică în traiectoria luminii devine la rîndul ei sursa unor noi unde secundare.

Faptul că soluțiile coloidale produc difracția luminii indică prezența unor particule de dimensiuni mai mari decît moleculele din soluțiile reale, la care acest fenomen nu se produce. Fenomenul notat pentru prima dată de *M. Faraday* (în 1857) și studiat de *J. Tyndall* (în 1869) este cunoscut sub denumirea de *efectul Tyndal* [1]).

Traiectoria luminii prin sol, făcută vizibilă ca rezultat al difracției, se numește *fascicul Tyndal*. Deși, în aparență, efectul Tyndall se aseamănă cu fluorescența, fenomenul este diferit: lumina difractată în fasciculul Tyndal este polarizată (pe cînd lumina de fluorescență nu este polarizată), distribuția intensității polarizării depinzînd de mărimea particulelor coloidale.

Deși particulele coloidale, avînd dimensiuni mai mici de 0,2 μ, nu pot fi observate la microscopul obișnuit, difracția luminii de către aceste particule este vizibilă în *ultramicroscop*. În modul acesta pot fi detectate particule chiar de 5 mμ.

La ultramicroscop, cînd un fascicul de lumină trece lateral (în unghi drept față de direcția microscopului) printr-o celulă așezată în focarul aparatului (fig. 114), cîmpul microscopului apare întunecat dacă în celulă nu sînt prezente particule; dacă celula conține însă o soluție coloidală, particulele acesteia produc difracția luminii, astfel încît fiecare particulă devine vizibilă ca un centru luminos pe un fond întunecat.

Cu ajutorul ultramiscroscopului se poate observa și mișcarea browniană.

Rezultate mai bune se obțin cu microscopul electronic, în care imaginea reală mărită este datorită iluminării obiectului cu un fascicul de electroni ce se focalizează prin combinarea unor cîmpuri electrice sau magnetice create cu ajutorul unor electromagneți puternici.

---

1) Fenomenul este similar cu apariția traiectoriei unui fascicul de lumină solară care pătrunde într-o cameră întunecată plină cu praf sau cu fum.

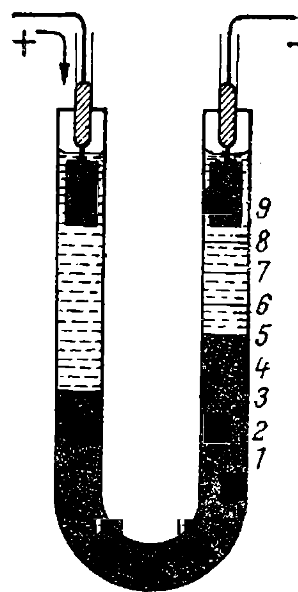


Fig. 115. Măsurarea electroforezei.

Soli liofobi. Cele două tipuri de soli : liofobi și liofili, — respectiv pentru cazul apei ca mediu de dispersie, hidrofobi și hidrofili, — manifestă diferență în comportarea lor, din care cauză sînt studiate separat.

Electroforeza. Cînd un sol hidrofob este așezat într-un cîmp electric, particulele coloidale, care în mod obișnuit au mișcări dezordonate, se îndreaptă spre unul sau spre altul din electrozi, dovedind astfel că au sarcină electrică în raport cu mediul de dispersie. *Migrarea particulelor coloidale printr-un fluid sub influența unei forțe electromotoare aplicate se numește electroforeză.* Solii pozitivi (de exemplu, oxizi și hidroxizi de metale, coloranți bazici) migrează spre catod, iar solii negativi (de exemplu, soli de metale, sulf, sulfuri metalice, coloranți acizi) migrează spre anod.

Viteza de migrare și semnul sarcinii particulelor coloidale pot fi observate cu ultramicroscopul sau prin diferite metode.

În acest scop se poate folosi un dispozitiv în formă de U, prevăzut cu electrozi de platină (fig. 115), în care se introduce un sol, aproximativ pînă la jumătatea tubului, iar deasupra se adaugă apă pură. La aplicarea unei forțe electromotoare, suprafețele de separație sol-lichid pur se deplasează în direcția unuia dintre electrozi. (De exemplu, în cazul unui sol de oxid feric hidratat, deplasarea se produce în direcția anodului).

După deplasarea observată se poate stabili viteza de migrare, respectiv viteza medie a particulelor. *Viteza particulelor, la o cădere de potențial de 1 V/cm, reprezintă mobilitatea electroforetică.* Pentru hidrosoli, mobilitatea electroforetică a particulelor dispersate este de $2-4 \cdot 10^{-4}$ cm/s, deci de același ordin de mărime ca mobilitățile ionilor obișnuiți ($4-8 \cdot 10^{-4}$cm/s, cu excepția ionilor de hidrogen și hidroxid).

După deplasarea observată se poate stabili și semnul sarcinilor particulelor coloidale.

Sarcina particulelor coloidale. Existența sarcinilor purtate de particulele coloidale este deosebit de importantă pentru stabilitatea solilor liofobi.

S-a observat că urme de electrolit asociate unui sistem coloidal imprimă acestuia sarcină și stabilitate, iar îndepărtarea urmelor unui electrolit (de exemplu prin dializă) dintr-un sol hidrofob cauzează nestabilitatea sistemului : particulele coloidale își măresc dimensiunile și precipită. Astfel, dacă se amestecă o soluție diluată de azotat de argint, $AgNO_3$, cu o soluție diluată de iodură de sodiu, NaJ, în mic exces, rezultă un sol de iodură de argint, AgJ, încărcat negativ. Dacă se amestecă însă o soluție diluată de iodură de sodiu cu o soluție diluată de azotat de argint în exces, se obține de asemenea un sol de iodură de argint, dar încărcat pozitiv. La amestecarea unor cantități echivalente de iodură de sodiu și azotat de argint se obține un sol de iodură de argint, care este nestabil și se produce precipitare.

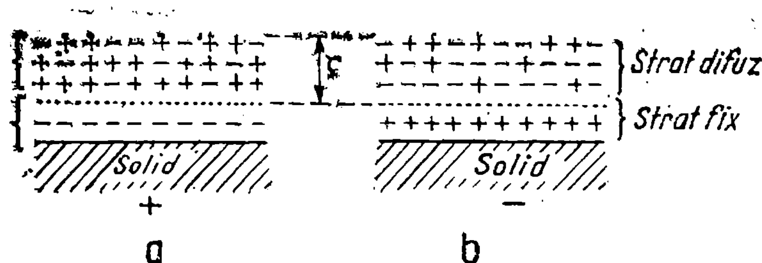


Fig. 116. Reprezentarea stratului dublu electric.

Prin urmare, prezența unui exces de ioni negativi (J^-) imprimă solului stabilitate și sarcină negativă, iar prezența unui exces de ioni pozitivi (Ag^+) imprimă solului stabilitate și sarcină pozitivă. Sarcinile particulelor coloidale sînt datorite adsorbției, pe suprafața lor, a unor ioni ai electrolitului care se găsește în mediul de dispersie.

Potențialul electrocinetic. Particula coloidală este un ansamblu de atomi neutri, sau molecule neutre, al căror număr variază în funcție de gradul de dispersie al solului și de dimensiunile atomilor, respectiv ale moleculelor. La suprafața de separație solid-lichid se formează un *strat dublu electric*, de sarcini pozitive și negative. Acest strat dublu electric este alcătuit dintr-un strat de ioni din soluție, fixați de faza solidă, și un strat mobil, mai difuz, care se extinde în soluție. Sarcina rezultantă a stratului difuz este egală ca mărime, dar de semn opus, cu sarcina rezultantă a stratului fix.

În fig. 116 se reprezintă schematic stratul dublu electric, cînd stratul fix este pozitiv (*a*) sau negativ (*b*). Datorită sarcinilor electrice există o diferență de potențial între linia punctată reprezentînd separarea între cele două straturi (fix și difuz) și soluție; această diferență de potențial se

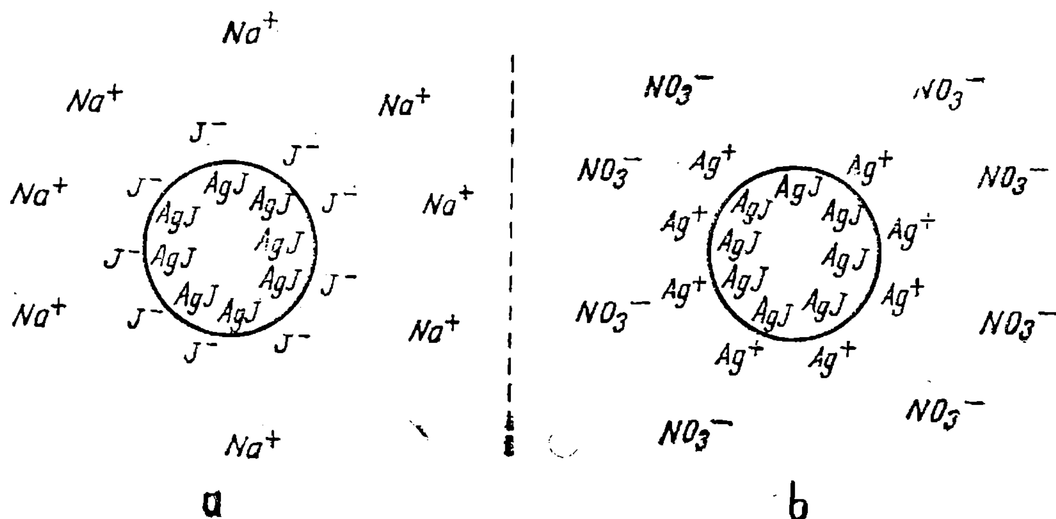


Fig. 117. Sol de iodură de argint: *a* — sol negativ; *b* — sol pozitiv.

numește *potențial electrocinetic* sau *potențial zeta* (deoarece se notează cu litera ζ).

La solul de iodură de argint cu sarcină negativă, partea fixă a stratului dublu electric corespunde ionilor J^- adsorbiți de particulă, căreia îi imprimă sarcina, iar partea mobilă este reprezentată prin ionii de sarcină

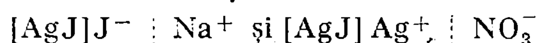
opusă Na^+ rămași în soluție în apropierea particulei coloidale, datorită atracției electrostatice (fig. 117, *a*). La solul de iodură de argint cu sarcina pozitivă, stratul dublu electric este format din stratul fix de ionii Ag^+ adsorbiți de particula coloidală și din stratul mobil, difuz, de ioni NO_3^- rămași în soluție în apropierea particulei coloidale (fig. 117, *b*).

În mod similar se pot prepara diferiți soli cu sarcină pozitivă sau negativă, după natura excesului de ioni. Astfel, un sol de oxid feric hidratat $Fe_2O_3 . xH_2O$, obținut din soluții diluate de $FeCl_3$ și NaOH, este pozitiv dacă în exces sînt ioni Fe^{3+}, sau negativ, dacă în exces sînt ioni OH^-; stratul difuz de ioni din apropierea particulei coloidale este reprezentat de ioni Cl^-, respectiv de ioni Na^+.

În general, sarcina electrică a particulelor coloidale liofobe într-un sol apos depinde de natura chimică a acestora, cum și a ionilor din soluție. Ca urmare rezultă o adsorbție preferențială a unui anumit ion. Ionii fixați, adsorbiți de particule, imprimă stabilitate solului.

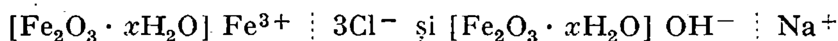
Datorită repulsiei electrostatice între particule cu aceeași sarcină, particulele coloidale nu se pot apropia și alipi producînd coagularea solului. Așa se explică de ce îndepărtarea urmelor de electrolit duce la nestabilitatea sistemului coloidal.

Ținînd seamă de existența stratului dublu electric, solii liofobi se notează, de exemplu:



$$[AgJ]J^- \,\vdots\, Na^+ \text{ și } [AgJ]Ag^+ \,\vdots\, NO_3^-$$

unde linia punctată indică, cu aproximație, limita între partea fixă, adsorbită, și partea mobilă, difuză, a stratului dublu electric. Tot așa, solul de oxid feric hidratat se notează:



$$[Fe_2O_3 \cdot xH_2O]\, Fe^{3+} \,\vdots\, 3Cl^- \text{ și } [Fe_2O_3 \cdot xH_2O]\, OH^- \,\vdots\, Na^+$$

sau solul negativ de sulfură de arsen, rezultat prin trecerea unui curent de hidrogen sulfurat printr-o soluție diluată a unui compus al arsenului, se notează:



$$[As_2S_3]\, S^{2-} \,\vdots\, 2H^+.$$

Coagularea suspensiilor coloidale. După cum s-a arătat, existența sarcinilor electrice ale particulelor coloidale are importanță fundamentală pentru stabilitatea sistemului coloidal. Cînd sarcinile particulelor scad ca valoare sau sînt neutralizate, particulele se pot ciocni și uni, adică gradul de dispersie al sistemului se micșorează. De aceea, deși pentru stabilitatea unui sol sînt necesare urme de electroliți, cantități mari de electroliți pot cauza alipirea particulelor coloidale. Fenomenul, denumit *coagulare*, este influențat de semnul și valența ionilor din electrolit. Astfel, s-a constatat că:

— ionul care produce coagularea unui sol are sarcina de semn opus celeia a particulei coloidale;

— influența asupra coagulării este cu atît mai mare cu cît valența ionului este mai mare.

De exemplu, pentru coagularea unui sol pozitiv de oxid feric hidratat este necesară o concentrație minimă de KCl în 103 mmol/l; în K_2SO_4 de 0,219 mmol/l, iar în $K_3[Fe(CN)_6]$ de 0,096 mmol/l. (În primul caz, anionul are valența 1, în al doilea caz, valența 2, iar în al treilea caz, valența 3.)

Tot așa, pentru ca un sol negativ de sulfură de arsen să precipite, concentrația necesară minimă de NaCl este 51 mmol/l, de $BaCl_2$ este 0,69 mmol/l, iar de $AlCl_3$ este 0,093 mmol/l. (Valența cationului este 1, respectiv 2, respectiv 3.) Coagularea se datorește modificării potențialului ζ al stratului dublu electric (ale cărui valori critice, la soli, sînt cuprinse între 0,02 și 0,03 V). Prezența unor ioni de semn opus semnului particulelor coloidale micșorează potențialul ζ sub valoarea critică; ca urmare, respingerea electrostatică dintre particule este redusă atît de mult, încît se produce ciocnirea particulelor, respectiv coagularea. Se înțelege că un ion polivalent va micșora potențialul ζ într-o măsură mai mare decît un ion monovalent.

Coloizi de protecție. Unii coloizi liofili, adăugați în anumite cantități la solii liofobi, conferă acestora o mai mare stabilitate la acțiunea precipitantă a unui electrolit; solul liofil a devenit un *coloid de protecție.* De exemplu, dacă într-nn hidrosol roșu de aur, încărcat negativ, se adaugă o soluție de clorură de sodiu, culoarea solului trece în violet și apoi se separă particule de aur. Dacă se adaugă însă în prealabil hidrosolului de aur o soluție de gelatină, atunci nu se mai observă o schimbare de culoare datorită modificării dimensiunilor particulelor coloidale.

Acțiunea protectoare se explică prin o interacțiune între particulele substanțelor de protecție și a celor protejate; partienla solului liofob adsoarbe pe suprafața lui un număr mare de particule mai mici de sol liofil și capătă astfel caracter liofil. În modul acesta, particulele solului liofob nu mai vin în contact între ele.

Coloizii de protecție au mare importanță. Astfel, proteinele organismului uman au rol de coloizi de protecție asupra carbonaților și fosfaților care se găsesc în sînge în stare coloidală, cum și asupra sărurilor acidului uric sau a altor substanțe, împiedicînd precipitarea lor. În industria farmaceutică și a coloranților se protejează multe soluții coloidale prin adaosuri de coloizi de protecție. În industria alimentară, cristalizarea zahărului este împiedicată de un adaos de gelatină.

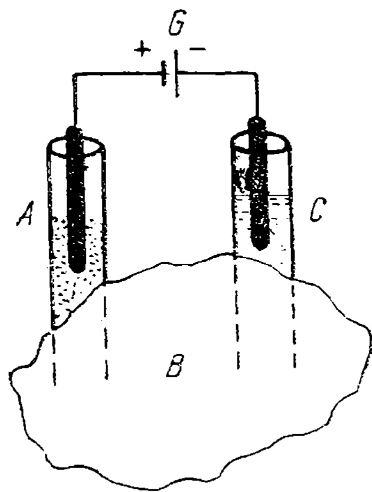


Fig. 118. Producerea concomitentă a electroosmozei și electroforezei:

A – tub de sticlă cu anodul; *B* – bloc de argilă; *C* – tub de sticlă cu catodul; *G* – sursă de curent continuu.

Electroosmoza. Dacă se aplică o forță electromotoare între doi electrozi așezați de fiecare parte a unei diafragme introduse în apă (sau în alt lichid) se observă după un timp, cum nivelul lichidului, — inițial egal de ambele părți ale diafragmei, — erește în una din părți, dovedind că o parte din apă a străbătut membrana poroasă. *Trecerea unui lichid printr-o membrană sau corp poros sub influența unui cîmp electric aplicat se numește electroosmoză.*

Diafragma poroasă este o masă cu capilare foarte fine; la aplicarea unui cîmp electric se deplasează prin capilare numai lichidul împreună cu stratul difuz din faza lichidă (dar nu particulele cu straturile fixe). Direcția de deplasare spre elec-

trod depinde de sarcina părţii difuze din stratul dublu electric. În cazul apei relativ pure, sensul curgerii este spre catod.

Electroosmoza este un fenomen electrocinetic, ca şi electroforeza. Punerea în evidenţă a acestor două fenomene concomitent se poate face folosind o masă de argilă umedă în care se introduc doi electrozi în tuburi de sticlă (fig. 118). Aplicînd o tensiune de curent electric continuu la capetele electrozilor se observă că, după un timp oarecare, nivelul apei din tubul care înconjoară electrodul negativ se ridică (*electroosmoză*), iar în tubul care înconjoară electrodul pozitiv se adună particule fine de argilă (*electroforeză*).

Soli liofili. Solii liofili, — care au ca reprezentanţi şi substanţe cu importanţă biologică, cum sînt proteinele şi amidonul, — manifestă proprietăţi specifice diferite de ale solilor liofobi.

Viscozitatea. Una din proprietăţile caracteristice solilor liofili este viscozitatea lor mare. Aceasta se datoreşte volumului mare al fazei disperse, din cauza solvatării (hidratării) extensive a particulelor. Dimensiunile relativ mari ale particulelor coloidale şi numărul relativ redus de molecule libere ale mediului de dispersie (apa) duc la o creştere a viscozităţii.

Electroforeza. Solii liofili migrează de asemenea în cîmp electric, dar direcţia deplasării variază de cele mai multe ori cu *p*H-ul mediului. Această comportare se manifestă în mod deosebit la proteine, care au caracter *amfolit.*

Proteinele sînt macromolecule formate prin condensarea unor amino-acizi. Acestea sînt substanţe care conţin în moleculă atît grupe bazice, $-NH_2$, cît şi grupe acide, $-COOH$, adică au formula generală $NH_2-R-COOH$. Cum însă, cele două grupe se neutralizează reciproc, se atribuie amino-acizilor structura unor ioni bipolari $H_3\overset{+}{N}-R-COO^-$.

La o anumită concentraţie în ioni de hidrogen, caracterul acid al amfolitului este egal cu caracterul lui bazic; la această concentraţie în ioni de hidrogen, numită *punct izoelectric*, soluţia de amino-acid, respectiv de proteină, are valori minime pentru conductibilitate, presiune osmotică şi viscozitate. Punctul izoelectric variază cu natura substanţei.

În mediu acid, particulele de proteine migrează spre catod, iar în mediu bazic migrează spre anod; la punctul izoelectric nu se produce nici o migrare.

Faptul că diferite proteine au diferite mobilităţi electroforetice la acelaşi *p*H foloseşte la identificarea şi chiar separarea proteinelor dintr-un amestec.

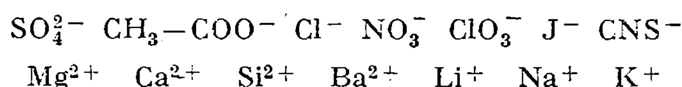
Stabilitatea solilor liofili. Spre deosebire de solii liofobi, adăugarea unui mic exces de electrolit nu influenţează stabilitatea solilor liofili. O micşorare a potenţialului ζ nu produce coagularea; există chiar soli stabili la punctul lor izoelectric, cînd potenţialul ζ este nul.

Stabilitatea unui sol liofil este determinată de stratul de molecule de apă (hidratarea) şi de sarcina electrică. Astfel, s-a observat că dacă se adaugă la un sol de gelatină sau de agar-agar o cantitate mai mare de alcool sau de acetonă, viscozitatea solului scade, efectul Tyndall este mai intens şi solul poate fi precipitat prin adăugarea unei cantităţi mici de electrolit. Prin urmare, solul liofil manifestă proprietăţi de sol liofob. Acest

fenomen se atribuie faptului că alcoolul sau acetona se combină cu apa și poate produce o deshidratare a particulelor liofile. Din această cauză, stabilitatea particulelor coloidale depinde de sarcina lor electrică și un adaos de ioni cu sarcină opusă poate precipita solul.

Prin adăugarea unei cantități mari de electrolit la un sol liofil se poate coagula substanța dispersată, efect denumit *salifiere*. El este atribuit deshidratării particulelor dispersate de către ionii sării adăngate.

Efectul de salifiere a unei sări depinde de natura ionilor ei. Așezînd ionii în ordinea descreșterii capacității lor de a precipita o substanță liofilă din soluția coloidală s-au obținut *serii liotrope* atît pentru anioni cît și pentru cationi :



$$SO_4^{2-} \quad CH_3{-}COO^- \quad Cl^- \quad NO_3^- \quad ClO_3^- \quad J^- \quad CNS^-$$

$$Mg^{2+} \quad Ca^{2+} \quad Si^{2+} \quad Ba^{2+} \quad Li^+ \quad Na^+ \quad K^+$$

S-a constatat că dacă se îndepărtează (de exemplu, prin dializă) electrolitul care a cauzat salifierea unui sol liofil, se obține din nou acest sol (comportare pe care solii liofobi nu o manifestă).

Gelurile. Gelurile sînt mase semisolide (semirigide) provenite prin coagularea unui sol care includ tot lichidul prezent în sol.

După proprietățile lor, gelurile pot fi : *elastice* și *neelastice*. Exemple de geluri elastice sînt : gelul obținut prin răcirea unui sol liofil de gelatină, preparat la cald, sau gelul obținut prin răcirea unui sol mai concentrat de amidon; soluțiile de săpunuri pot produce de asemenea geluri elastice. Un exemplu tipic de gel neelastic este gelul de silice (silicagelul) rezultat prin tratarea unei soluții de silicat de sodiu cu acid clorhidric.

Gelurile elastice, prin deshidratare trec într-un solid elastic, din care prin rehidratare se pot obține din nou geluri. Acest proces reversibil poate fi repetat de multe ori. Gelurile neelastice, în timpul deshidratării își pierd elasticitatea lor și capătă aspect sticlos sau se transformă în pulbere.

Dacă un gel elastic aproape uscat, după ce a fost rehidratat prin menținerea în atmosferă de vapori de apă, este introdus apoi în apă, el poate absorbi cantități mari de apă mărindu-și considerabil volumul, adică umflîndu-se. Acest fenomen se numește *îmbibare*. Îmbibarea are caracter selectiv; de exemplu, un gel de gelatină se poate îmbiba cu apă, dar nu cu alcool. Gelurile neelastice nu prezintă fenomenul de îmbibare deși, dacă sînt incomplet uscate, ele mai pot absorbi cantități apreciabile de lichid. Acest lichid intră însă în porii gelului; pereții porilor fiind rigizi, volumul gelului nu se modifică. La gelurile neelastice absorbția lichidelor este neselectivă; astfel, gelul de silice poate absorbi atît apă, cît și alcool.

Faptul că trecerea de la un sol la un gel, și invers, se produce gradat, mai ales în cazul gelurilor elastice, este o dovadă că structura solului și a gelului nu diferă esențial.

Emulsii. Emulsiile sînt formate din picături de lichid dispersate în alt lichid. Picăturile dispersate au un diametru de 0,1—1 μ. Un exemplu de emulsie este laptele, care este alcătuit din picături mici de grăsime lichidă în mediu apos.

Prin agitarea unui ulei cu apă se poate obţine de asemenea o emulsie. Dacă uleiul este faza dispersă (picăturile) şi apa mediul de dispersie, emulsia este de *tipul ulei în apă*, iar dacă apa este faza dispersă (picăturile) şi uleiul mediul de dispersie, emulsia este de tipul *apă în ulei*.

Emulsiile sînt în general nestabile dacă nu este prezent un agent de stabilizare, şi anume un *emulgator*.

Există diferite categorii de emulgatori. Cei mai obişnuiţi sînt *detergenţii*. Din această categorie fac parte săpunurile şi acizii sulfonici cu catenă lungă.

O altă categorie de emulgatori o formează unele substanţe liofile; de exemplu, cazeina este o proteină care are un rol de emulgator în lapte.

A treia categorie de emulgatori o reprezintă unele substanţe insolubile sub formă de pulbere; de exemplu, sulfaţii bazici de fier sau de cupru, carbonatul de calciu, caolinul etc. stabilizează emulsiile de ulei în apă.

Acţiunea de stabilizare a emulsiilor de către săpunuri sau detergenţi se explică prin structura acestora. Detergentul, fiind alcătuit dintr-o catenă hidrocarbonată (hidrofobă) şi o grupă polară, de exemplu HSO_3^- (hidrofilă), cînd este introdus într-un sistem ulei în apă, grupa polară se leagă de apă, iar catena hidrocarbonat se leagă de ulei. Dacă emulgatorul are o atracţie mai mare pentru apă decît pentru ulei, tensiunea interfacială apă-emulgator este mică; ca urmare, emulsia de tip ulei în apă devine stabilă. Asemenea acţiune au, de exemplu, săpunurile de metale alcaline. Dacă însă emulgatorul are o atracţie mai mare pentru ulei decît pentru apă, atunci tensiunea interfacială ulei-emulgator este redusă; ca urmare, emulsia de tip apă în ulei devine stabilă. Asemenea acţiune o au, de exemplu, săpunurile de calciu, magneziu sau de alte metale cu valenţă superioară.

Emulsiile pot fi „sparte", adică transformate în două straturi separate de lichid, proces numit *dezemulsionare*. Există diferite posibilităţi pentru spargerea emulsiilor:

— dezemulsionarea cu ajutorul unor agenţi chimici (de exemplu transformarea unui săpun prin tratare cu un acid mineral în acidul gras corespunzător, care nu mai are proprietăţi de emulgator);

— stratificarea emulsiei prin repaus sau centrifugare (de exemplu centrifugarea laptelui pentru separarea untului);

— spargerea emulsiilor prin acţiunea unui cîmp electric de înaltă tensiune (aplicat, de exemplu, pentru spargerea unor emulsii petrol-apă);

— spargerea emulsiilor prin încălzire sau răcire.

Emulsiile au rol important în tehnică şi în viaţa de toate zilele. Astfel, îmbogăţirea minereurilor se face de obicei prin flotaţie cu ulei[1]). Multe răşini sintetice se obţin prin procese de polimerizare în emulsie. Cauciucul natural se obţine în urma separării din suspensia lui, latexul. Diferite vopsele, o serie de insecticide, unele medicamente, sînt preparate sub formă de emulsii. Sîngele şi laptele sînt complexe de soluţii şi emulsii stabilizate cu ajutorul unor proteine.

---

[1]) v. „Metale".

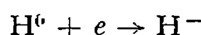
21

HIDROGENUL, H

Hidrogenul este primul element din sistemul periodic. El are atomul format din nucleu (proton) şi un singur electron în stratul $n = 1$. Configuraţia electronică a atomului de hidrogen este $1s^1$.

Datorită proprietăţilor lui, hidrogenul se apropie de elementele grupei a VII-a principale, dar şi într-o măsură, de cele ale grupei I principale. În adevăr, la hidrogen se pot observa două tendinţe :

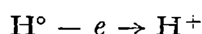
a) *Tendinţa de a accepta un electron*, pentru a dobîndi configuraţia atomului de heliu :



$$H^0 + e \rightarrow H^-$$

Afinitatea pentru electron este mică (0,715 eV). Ionul de *hidrură*, H^-, apare în hidrurile metalelor alcaline şi alcalino-pămîntoase, combinaţii care, ca şi combinaţiile acestor metale cu halogenii, au caracter de sare, hidrogenul fiind componenta electronegativă.

b) *Tendinţa de a ceda electronul*, trecînd într-un ion pozitiv, un proton :



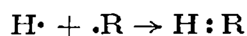
$$H^0 - e \rightarrow H^+$$

Ionul pozitiv de hidrogen fiind un nucleu fără electroni, posedă un volum incomparabil mai mic decît alţi ioni pozitivi. (Diametrul protonului este 0,00001 Å, pe cînd cel al altor ioni pozitivi variază între 0,2 şi 3,3 Å). Prin aceasta, hidrogenul se deosebeşte de toate celelalte elemente.

Protonul nu apare liber nici în o reacţie chimică [1]). Potenţialul de ionizare a atomului de hidrogen fiind foarte mare (13,5 eV), nu există reacţie chimică în care se poate degaja suficientă energie pentru ionizarea atomului de hidrogen. De aceea, *ionul de hidrogen există numai legat coordinativ* de alte molecule.

Aşa, de exemplu, se leagă de atomul de oxigen din molecula de apă, formînd un ion de hidroniu $[H_3O]^+$ (v. „Legături coordinative").

Hidrogenul manifestă şi tendinţa de a se lega *covalent:*



$$H\cdot + \cdot R \rightarrow H:R$$

[1]) Protonul în stare liberă există numai ca particulă în gaze (v. „Radioactivitatea artificială".)

Sub această formă, hidrogenul se găseşte legat de majoritatea nemetalelor : HCl, H_2O, H_2S, NH_3, CH_4 etc.

De asemenea trebuie reamintită proprietatea hidrogenului de a forma *legături (punți) de hidrogen*.

Răspîndire în natură. În stare liberă, hidrogenul este foarte puțin răspîndit în natură ; în atmosferă, în apropierea pămîntului se găseşte doar sub formă de urme ($5 \cdot 10^{-5}\%$). Uneori se mai găseşte, în amestec cu alte gaze, în emanațiile vulcanice. S-au identificat cantități mari de hidrogen în jurul soarelui şi al altor aştri.

Sub formă combinată, hidrogenul este însă foarte răspîndit în natură, el fiind componenta apei şi a majorității compuşilor organici.

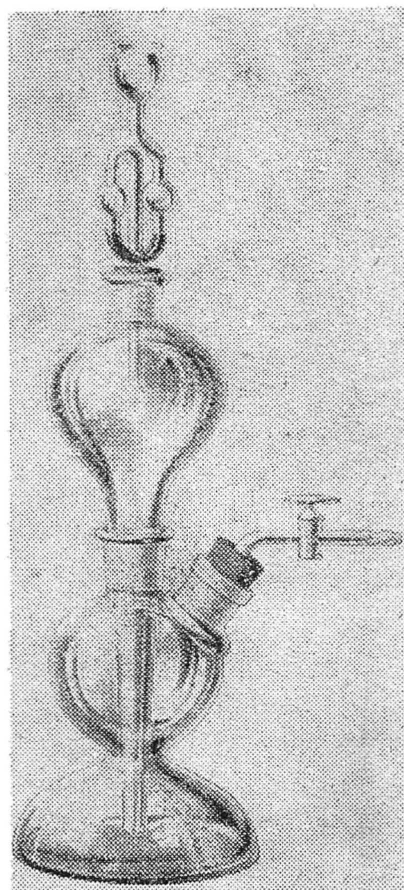
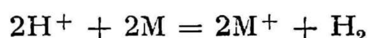


Fig. 119. Aparat Kipp.

Preparare. În *laborator*, hidrogenul se obține din diferite combinații prin reacție de substituție cu un metal :



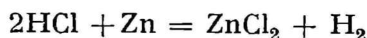
$$2H^+ + 2M = 2M^+ + H_2$$

a) Din *acizi*. Notînd acidul sub formula generală HR, reacția este :



$$2HR + 2M \rightarrow 2MR + H_2$$

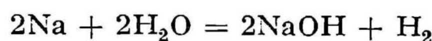
Ca acid se folosesc acidul clorhidric sau acidul sulfuric diluat, iar ca metal, zincul sau fierul :



$$2HCl + Zn = ZnCl_2 + H_2$$

Prepararea se face de obicei în aparatul Kipp (fig. 119).

b) Din *apă*. Sodiul sau potasiul reacționează cu apa la temperatura obişnuită ; rezultă hidroxid de sodiu, NaOH, sau de potasiu, KOH, şi hidrogen :

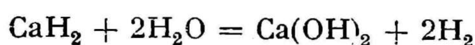


$$2Na + 2H_2O = 2NaOH + H_2$$

Acțiunea acestor metale asupra apei este atît de energică încît hidrogenul care se formează se aprinde din cauza temperaturii ridicate şi arde cu flacără colorată (în galben, în cazul sodiului, în violet, în cazul potasiului).

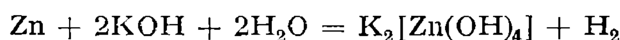
Şi alte metale reacționează cu apa cu formare de hidrogen, dar în condiții diferite de temperatură după reactivitatea metalului. De exemplu, cu magneziu reacția începe de la 70°C.

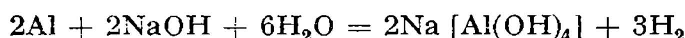
c) Din *hidruri metalice*. Hidrogenul poate fi obținut şi prin reacția unei hidruri metalice cu apa :



$$CaH_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + 2H_2$$

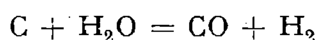
d) Din *hidroxizi alcalini*. Unele metale, cum este zincul sau aluminiul, care nu descompun apa la temperatura obişnuită, acţionează asupra apei alcalinizate cu baze tari :


$$Zn + 2KOH + 2H_2O = K_2[Zn(OH)_4] + H_2$$

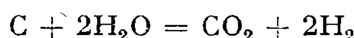

$$2Al + 2NaOH + 6H_2O = 2Na\,[Al(OH)_4] + 3H_2$$

În *industrie*, hidrogenul se prepară prin următoarele metode :

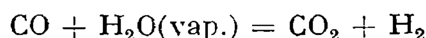
a) *Acţiunea vaporilor de apă asupra cărbunelui la temperatură înaltă.* Prin trecerea vaporilor de apă peste cărbune (cocs) încălzit, la o temperatură mai mare decît 1 000°C, se obţine un amestec de hidrogen şi oxid de carbon, numit *gaz de apă* :


$$C + H_2O = CO + H_2$$

În timpul reacţiei se formează şi bioxid de carbon :

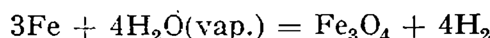

$$C + 2H_2O = CO_2 + 2H_2$$

Hidrogenul poate fi separat din acest amestec, fie prin lichefiere parţială (oxidul de carbon lichefiindu-se la —190°C, hidrogenul rămîne în stare gazoasă), fie trecînd gazul de apă în amestec cu vapori de apă peste un catalizator, la temperatură de circa 400°C, cînd are loc transformarea oxidului de carbon în bioxid de carbon :

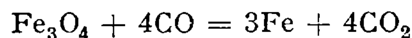

$$CO + H_2O(vap.) = CO_2 + H_2$$

care se îndepărtează apoi prin spălare cu apă sub presiune, sau cu leşie alcalină.

b) *Acţiunea vaporilor de apă asupra fierului încălzit la roşu* :


$$3Fe + 4H_2O(vap.) = Fe_3O_4 + 4H_2$$

Din oxidul de fier format se poate obţine din nou fierul, trecînd peste oxidul de fier un curent de oxid de carbon (din gaz de apă) :


$$Fe_3O_4 + 4CO = 3Fe + 4CO_2$$

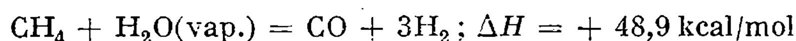
În modul acesta, aceeaşi cantitate de fier poate fi folosită de repetate ori. Metoda a avut în trecut importanţă tehnică.

c) *Electroliza apei.* Procedeul reprezintă o metodă industrială de obţinere a hidrogenului concomitent cu a oxigenului. El este economic cînd există curent electric ieftin (centrale hidroelectrice) şi oxigenul rezultat concomitent are întrebuinţare. Altfel se preferă obţinerea hidrogenului ca produs secundar la electroliza unei soluţii de clorură de sodiu (pentru fabricarea sodei caustice), aşa cum se obţine în fabricile de sodă caustică de la noi din ţară.

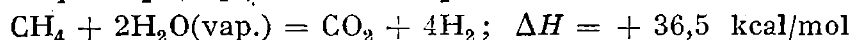
d) *Disocierea termică a unor hidrocarburi.* De exemplu metanul, CH_4, trecut peste un catalizator, la temperatura de 1 100°C, se descompune :


$$CH_4 = C + 2H_2$$

Operaţia se numeşte *cracare*. Pentru a împiedica depunerea pe catalizator a carbonului format, metanului i se adaugă vapori de apă ; în acest caz rezultă, pe lîngă hidrogen, şi oxid sau bioxid de carbon, după cantitatea de apă introdusă :



$$CH_4 + H_2O(vap.) = CO + 3H_2\,;\ \Delta H = +\,48{,}9\ kcal/mol$$



$$CH_4 + 2H_2O(vap.) = CO_2 + 4H_2\,;\ \Delta H = +\,36{,}5\ kcal/mol$$

Oxizii de carbon formaţi sînt îndepărtaţi prin diferite metode şi hidrogenul rămîne pur.

Acest procedeu este aplicabil în ţările unde sînt izvoare bogate de gaze naturale. La noi în ţară există instalaţii pentru obţinerea hidrogenului prin această metodă

e) *Din gazele de cocserie.* Gazele de cocserie, obţinute la distilarea huilei la circa 1 000°C, conţin un procent mare (circa 50 %) de hidrogen. Separarea lui de celelalte gaze din amestec se poate face prin distilare fracţionată la temperaturi joase.

Proprietăţi fizice La temperatură obişnuită, hidrogenul este un gaz fără culoare, fără miros şi fără gust. El este cel mai uşor dintre toate gazele, fiind de 14,38 ori mai uşor decît aerul. În apă se dizolvă foarte puţin (v. tabela 28).

Tabela 28

Constante fizice ale hidrogenului

Masa atomică : 1,008
Densitatea în raport cu aerul : 0,069 g/cm^3
Punctul de lichefiere : — 252,8°C
Punctul de topire : — 257,3°C
Conductibilitatea termică (0°C) : $\lambda = 0{,}000412$ cal/cm·s·grd
Solubilitatea în apă (18°C) : 0,0185 vol/1 vol. apă
Căldura de formare a moleculei H_2 din atomi (0°K) : 102,72 kcal/mol H_2
Distanţa între nuclee H—H : 0,75 Å
Momentul electric : 0
Potenţialul de ionizare : 13,595 eV. [1])
Afinitatea pentru electron : 0,715 eV
Electronegativitatea (Pauling) : 2,1

---

[1]) Pentru determinarea energiei de ionizare, în kcal/mol, se înmulţeşte valoarea potenţialului de ionizare, în eV, cu factorul de transformare 23,053. Pentru hidrogen, energia de ionizare este 313,4 kcal/mol.

Din cauza masei moleculare mici, hidrogenul are cea mai mare putere de difuziune dintre toate gazele ; el străbate cu uşurinţă membrane poroase.

La temperatură înaltă, hidrogenul poate difuza prin unele metale ca fierul, platina, cum şi prin cuarţ.

Hidrogenul este caracterizat prin deosebită conductibilitate termică şi electrică.

Proprietăţi chimice. Hidrogenul este puţin reactiv la temperatura obişnuită. În anumite condiţii însă, reacţionează cu numeroase substanţe simple şi compuse.

Combinațiile cu substanțe simple. Hidrogenul se combină direct cu halogenii formînd acizi halogenați. Astfel, cu fluorul, cel mai electronegativ element, hidrogenul se combină cu explozie formînd acid fluorhidric :



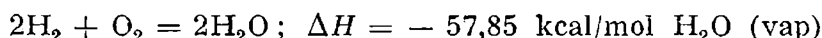
$$H_2 + F_2 = 2HF\text{ ; } \Delta H = -64{,}2 \text{ kcal/mol.}$$

Cu clorul, se combină sub influența luminii formînd acid clorhidric :



$$H_2 + Cl_2 = 2HCl\text{ ; } \Delta H = 21{,}9 \text{ kcal/mol.}$$

Prin combinarea hidrogenului cu oxigenul se formează apă, reacție însoțită de mare degajare de căldură :



$$2H_2 + O_2 = 2H_2O\text{ ; } \Delta H = -57{,}85 \text{ kcal/mol } H_2O \text{ (vap)}$$

Un amestec de hidrogen și oxigen în proporție volumică $H_2 : O_2$ de 2 : 1, aprins cu ajutorul unei scîntei electrice sau al unei flăcări, explodează. Un asemenea amestec se numește *gaz detonant.*

Cu sulful, hidrogenul reacționează încet formînd hidrogen sulfurat :



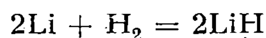
$$H_2 + S = H_2S\text{ ; } \Delta H = -4{,}8 \text{ kcal/mol.}$$

Combinarea hidrogenului cu azotul se produce numai sub presiune și în prezență de catalizator la temperatură mijlocie (500°C) :



$$N_2 + 3H_2 = 2NH_3\text{ ; } \Delta H = -11 \text{ kcal/mol.}$$

Unele metale se combină, de asemenea, direct cu hidrogenul ; de exemplu metalele alcaline :



$$2Li + H_2 = 2LiH$$

Combinațiile binare ale hidrogenului se numesc *hidruri.* Există trei categorii de hidruri.

Cu elementele din grupele principale VII, VI, V, IV și unele din grupa a III-a ale sistemnlui periodic, hidrogenul formează *hidruri volatile* (tabela 29). În aceste combinații el este legat covalent. Energia de combinare a hidrogenului în hidrurile volatile variază după natura elementului. În general, în fiecare grupă combinarea elementelor cu hidrogenul se face cu atît mai greu, cu cît masa lor atomică este mai mare.

Cu metalele din grupele I și II principale din sistemul periodic, hidrogenul formează hidruri cu caracter de sare, *hidruri ionice,* în care hidrogenul formează componentul negativ (ionul de hidrură, H^-). La electroliza hidrurilor ionice topite, hidrogenul se degajă la anod.

Hidrurile unor elemente din grupele II și III principale se găsesc sub formă de asociații de molecule formate prin punți de hidrogen (hidruri polimere).

Cu metalele din grupele secundare ale sistemului periodic, hidrogenul formează *hidruri interstițiale,* în care nu au totdeauna o compoziție stoechiometrică.

Reducerea oxizilor. Afinitatea deosebit de intensă a hidrogenului față de elementele puternic electronegative (F, Cl, O, S) determină acțiunea

reducătoare pe care hidrogenul o exercită asupra combinaţiilor acestor elemente. Astfel, aproape toţi oxizii metalici pot fi reduşi de hidrogen pînă la metalul respectiv, condiţiile de temperatură şi presiune variind de la caz

Tabela 29

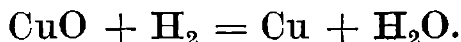
Hidrurile elementelor din grupele principale ale sistemului periodic

← Creşte caracterul salin → Creşte caracterul acid

I	II	III	IV	V	VI	VII	
LiH	$[BeH_2]_x$	$(BH_3)_2$	CH_4	NH_3	OH_2	FH	↑ creşte stabilitatea
NaH	$[MgH_2]_x$	$[AlH_3]_x$	SiH_4	PH_3	SH_2	ClH	
KH	CaH_2	$(GaH_3)_2$	GeH_4	AsH_3	SeH_2	BrH	
RbH	SrH_2	$[InH_3]_x$	SnH_4	SbH_3	TeH_2	JH	
CsH	BaH_2	TlH_3	PbH_4	BiH_3	PoH_2	AtH	

Hidrurile ionice (saline) sînt încadrate; hidrurile covalente (volatile) sînt subliniate

la caz. Cu cît oxizii sînt mai puţin stabili (au căldură de formare mai mică) cu atît sînt mai uşor reduşi de hidrogen. De aceea, oxizii metalelor care urmează după hidrogen în seria tensiunilor electrochimice (a căror căldură de formare este mai mică decît căldura de formare a apei), ca de exemplu Ag_2O, HgO, CuO, pot fi reduşi de hidrogen:



$$CuO + H_2 = Cu + H_2O.$$

Ortohidrogenul şi parahidrogenul. Hidrogenul molecular obişnuit este un amestec de trei părţi ortohidrogen şi o parte parahidrogen. La temperaturi mai joase, proporţia de parahidrogen este mai mare; de aceea, separarea celor două forme se face la temperatură joasă, iar la 20°K, prin absorbţia hidrogenului pe cărbune activ, se obţine parahidrogen pur.

Ortohidrogenul şi parahidrogenul se deosebesc după sensul de rotaţie al nucleelor în jurul axelor proprii ale celor doi atomi care formează molecula de hidrogen; la ortohidrogen nucleele se rotesc în acelaşi sens, iar la parahidrogen în sens opus (fig. 120). Acest spin al nucleelor este analog prin caracterul lui cu spinul electronilor; cîmpurile magnetice care apar sînt însă mult mai slabe decît cîmpurile care apar la spinul electronic.

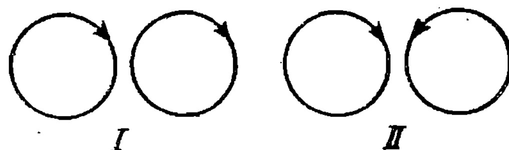
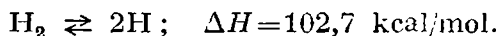


Fig. 120. Ortohidrogen (*I*) şi parahidrogen (*II*).

Ortohidrogenul şi parahidrogenul au aceleaşi proprietăţi chimice, dar se deosebesc prin unele proprietăţi fizice, cum sînt căldurile specifice şi spectrele.

Hidrogenul atomic. Molecula de hidrogen este stabilă. Ea nu poate fi disociată decît la temperaturi foarte înalte, reacţia fiind puternic endotermă :



$$H_2 \rightleftarrows 2H; \quad \Delta H = 102{,}7 \text{ kcal/mol.}$$

Se poate obţine hidrogen puternic disociat în atomi, de exemplu, trecînd un curent de hidrogen printr-un arc electric format între doi electrozi de wolfram. Deşi viteza de recombinare a atomilor de hidrogen în molecule H_2 este foarte mare, totuşi existenţa hidrogenului atomic a fost pusă în evidenţă. În contact cu un metal, căldura degajată la recombinarea atomilor poate aduce metalul în stare de topire.

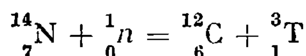
Hidrogenul atomic este mai reactiv decît hidrogenul molecular. El are proprietatea să reducă, chiar la temperatura obişnuită, o serie de oxizi metalici (de exemplu CuO, PbO, Bi_2O_3, HgO, Ag_2O), sulfuri şi halogenuri; cu sulful, arsenul şi fosforul se combină formînd hidrurile respective; cu oxigenul molecular, la temperatură mai joasă, formează apă oxigenată.

Întrebuinţări. Fiind cel mai uşor dintre toate gazele, una dintre primele întrebuinţări ale hidrogenului a fost umplerea baloanelor şi dirijabilelor. Astăzi, industria chimică foloseşte cantităţi mari de hidrogen, mai ales la fabricarea prin sinteză a amoniacului şi a acidului clorhidric.

Hidrogenarea a devenit astăzi o metodă curentă pentru prepararea a numeroase produse noi din materii prime existente. Astfel, benzinele de sinteză se obţin prin acţiunea hidrogenului asupra cărbunilor, gudroanelor etc. la temperaturi înalte. Uleiurile vegetale supuse hidrogenării (sub presiune şi în prezenţă de catalizatori) se solidifică; asemenea grăsimi solidificate sînt întrebuinţate în alimentaţie (de exemplu, margarina). Flacăra de hidrogen şi oxigen foloseşte pentru tăierea metalelor chiar sub apă (important pentru construcţia podurilor şi reparaţia vapoarelor), cum şi la prelucrarea sticlei de cuarţ, a platinei şi a altor materiale cu punct de topire înalt. Deoarece hidrogenul are o mare putere reducătoare, el este folosit la lipirea metalelor care se oxidează uşor la cald (Pb, Al).

Izotopii hidrogenului. Hidrogenul are trei izotopi[1]: izotopul obişnuit, H, numit *hidrogen uşor* sau *protiu*, al cărui nucleu, H^+, este protonul; izotopul ${}^2_1H$, numit *hidrogen greu* sau *deuteriu*, ${}^2_1D$, al cărui nucleu, D^+, este deuteronul; izotopul ${}^3_1H$, numit *tritiu*, ${}^3_1T$.

Tritiul este prezent în hidrogenul obişnuit în cantităţi minime, abundenţa relativă fiind de ordinul $10^{-17}:1$. Provenienţa lui în natură se atribuie reacţiei nucleare :

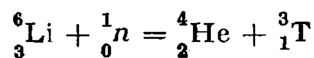


$${}^{14}_{7}N + {}^{1}_{0}n = {}^{12}_{6}C + {}^{3}_{1}T$$

---

[1]) Ca urmare a unor experienţe efectuate cu un accelerator puternic de particule s-a preconizat şi existenţa izotopului ${}^4_1H$. El ar rezulta din heliu în urma emisiei unui mezon, avînd deci nucleul format din trei neutroni şi un proton. Izotopul ${}^4_1H$ este foarte nestabil (durata de existenţă este de 10^{-21} s).

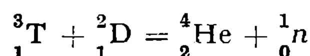
Tritiul se obține prin reacții nucleare ca, de exemplu, iradierea litiului cu neutroni lenți (în reactor nuclear):



$$^{6}_{3}Li + ^{1}_{0}n = ^{4}_{2}He + ^{3}_{1}T$$

sau prin bombardarea beriliului cu deuteroni.

Tritiul este un izotop radioactiv al hidrogenului; prin dezintegrare β^- (timp de înjumătățire 12,4 ani) trece în izotopul de heliu $^{3}_{2}He$. Împreună cu deuteriul este folosit în reacțiile de fuziune nucleară, ca de exemplu:



$$^{3}_{1}T + ^{2}_{1}D = ^{4}_{2}He + ^{1}_{0}n$$

reacție foarte puternic exotermă.

Deuteriul există în hidrogenul obișnuit în proporție de 0,02%. El se poate obține prin mai multe metode, mai ales din oxidul de deuteriu prin descompunere cu un metal, sau prin electroliză. Proprietățile deuteriului sînt asemănătoare cu cele ale hidrogenului; constantele fizice sînt însă diferite. De exemplu, punctul de fierbere (H_2 = − 252,7 ; D_2 = − 249,5°C) punctul de topire (H_2 = −259,2 ; D_2 = −254,5°C), cum și tensiunea de vapori, căldurile latente de topire și de evaporare etc.

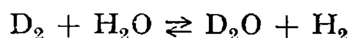
Deuteriul reacționează similar hidrogenului formînd compuși echivalenți; reacțiile respective se desfășoară însă mai lent. De exemplu, se combină direct cu halogenii și cu azotul.

Descoperirea deuteriului a deschis un capitol important în chimie, și anume acela al *substituției izotopice*. În adevăr, există numeroase substanțe hidrogenate, care în anumite condiții pot schimba atomii de hidrogen cu atomi de deuteriu. Astfel, la temperatură înaltă, deuteriul reacționează cu hidrogenul și formează HD prin schimbul izotopic:



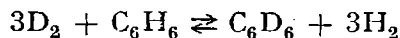
$$D + H_2 \rightleftarrows H + HD$$

El poate înlocui hidrogenul din moleculele de CH_4, NH_3, H_2O:



$$D_2 + H_2O \rightleftarrows D_2O + H_2$$

sau de benzen, C_6H_6, în prezența negrului de platină:



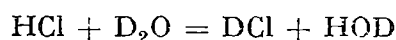
$$3D_2 + C_6H_6 \rightleftarrows C_6D_6 + 3H_2$$

Nucleul deuteriului, *deuteronul*, are întrebuințări ca particulă de dezintegrare în reacții nucleare.

Oxidul de deuteriu, D_2O, cunoscut sub numele de *apă grea*, se găsește în cantități foarte mici în apa obișnuită și se obține prin electroliza îndelungată a apei tratate cu hidroxid de sodiu. Întrucît acest proces este legat de un consum foarte mare de energie electrică, mai ales la început, se supune electrolizei o apă îmbogățită în prealabil în apă grea.

Proprietățile fizice ale apei grele diferă de cele ale apei obișnuite; astfel, are punctul de solidificare 3,82°C, punctul de fierbere 101,42°C, iar densitatea sa la 20°C este 1,105. Apa grea dizolvă mai greu sărurile, iar reacțiile sînt mai lente decît acele cu apa obișnuită. Ea este toxică pentru viețuitoare.

Dacă se introduc în apă grea combinații ce conțin hidrogen, atunci acesta înlocuiește deuteriul din apa grea, de exemplu :



$$HCl + D_2O = DCl + HOD$$

În modul acesta s-a înlocuit hidrogenul din molecula de acizi halogenați, amoniac, apă oxigenată, apoi hidrogenul din grupele hidroxil ale unor combinații organice (acizi carboxilici, fenoli, alcooli). Asemenea reacții de dublu schimb cu apa grea au folosit la stabilirea naturii legăturii atomilor de hidrogen în diferite molecule; de asemenea au adus lămuriri în unele mecanisme de reacții, cum și în unele probleme biologice. Apa grea este folosită și în reactoare nucleare.

COMBINAȚIILE HIDROGENULUI

APA, H_2O

Răspîndire în natură. Apa este una dintre cele mai răspîndite substanțe în natură, mai ales în stare lichidă — formă în care acoperă mai mult de 2/3 din suprafața globului, alcătuind *apele de suprafață.*

Dacă în atmosfera saturată cu vapori de apă intervine o scădere de temperatură, o parte din vapori se condensează și iau forma de nori, ceață, ploaie, zăpadă, grindină; în timpul nopților răcoroase din anotimpurile călduroase se depune rouă, iar cînd temperatura solului este sub 0°C, se depune brumă. Toate acestea formează *apele meteorice.*

Apele căzute pe pămînt sau rezultate din topirea zăpezilor, în parte umplu din nou lacurile, rîurile, fluviile, mările și oceanele, iar în parte străbat prin straturile de pămînt la adîncimi diferite, formînd *apele freatice.* Dacă în calea lor întîlnesc un strat impermeabil, cum ar fi un strat de argilă, ele se adună acolo și formează *apele subterane.*

Dacă apele subterane, circulînd prin diferite straturi, se apropie din nou de suprafață și ies din pămînt, se formează *izvoarele naturale.*

În natură nu există apă chimic pură. Apele naturale conțin dizolvate cantități variate de diferite substanțe. Cînd conțin dizolvate numai cantități mici de săruri se numesc *ape moi,* spre deosebire de apele care conțin dizolvate cantități mari de săruri, mai ales de calciu și magneziu, și care se numesc *ape dure.*

Apa de ploaie este cea mai curată dintre toate apele naturale. Fiind însă în contact prelungit cu aerul, ea conține dizolvate componentele acestuia, cum și diferite impurități din aer, ca : bioxid de carbon, amoniac, acid azotic, iar în regiunile industriale sau ale orașelor mari, bioxid de sulf, hidrogen sulfurat etc.

Apele subterane au compoziția cea mai variată dintre toate apele naturale; cantitatea și natura substanțelor dizolvate depind de natura straturilor de pămînt străbătute și de timpul cît apele au fost în contact cu ele. Apele subterane care conțin dizolvate cantități mai mari de diferite substanțe solide sau gazoase, ajungînd la suprafață formează izvoarele de *ape minerale.*

După natura substanțelor conținute, apele minerale pot fi : acide (cînd conțin mult bioxid de carbon), alcaline (cînd conțin carbonat acid de sodiu), sărate (cînd conțin clorură de sodiu), amare (cînd predomină conținutul de sulfați de magneziu și de sodiu), sulfuroase (cînd conțin sulfuri alcaline), iodurate, arsenicale, feruginoase etc.

Apa din rîuri are o compoziție variabilă, după compoziția afluenților. Astfel, afluenții bogați în substanțe minerale dizolvate îi pot mări considerabil procentul de săruri.

Dacă diferite *ape reziduale*, ca cele de la canalele de scurgere, de la tăbăcării, abatoare, fabrici de zahăr, de amidon, de celuloză etc., ce conțin substanțe de natură animală și vegetală, sînt conduse în rîuri sau în ape stătătoare, atunci, mai ales vara, are loc un proces de putrefacție. Însă, bacteriile existente în apă pot descompune materiile organice, transformîndu-le în bioxid de carbon și apă, proces cunoscut sub numele de *autopurificarea apei*. Așa se explică de ce apele rîurilor mari, deși în ele se varsă apele de canal ale orașelor populate, la o distanță de numai cîțiva kilometri de oraș nu mai conțin impuritățile introduse.

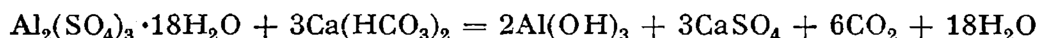
Apa mărilor are un conținut de săruri de 11—25 g/l, iar a oceanelor de 32 — 38 g/l. Concentrația de săruri este cu mult mai mare în mările închise; de exemplu, în cazul Mării Moarte, concentrația sărurilor este atît de mare, încît viața nu poate exista.

O deosebită importanță are apa pentru ființele vii; ea constituie factorul principal al mediului biologic,

Purificarea apelor. După scopul folosirii ei, apa trebuie să îndeplinească anumite condiții de puritate.

A p a p o t a b i l ă. Pentru a fi bună de băut, apa trebuie să fie limpede, incoloră, fără miros, să aibă temperatura de 7—11°C, să fie lipsită de substanțe în putrefacție și de bacterii patogene; trebuie să conțină însă dizolvate cantități mici de săruri, mai ales de clorură de sodiu și carbonat acid de sodiu (pînă la circa 600 mg/l) și să fie aerisită, adică să conțină oxigen. (Apa chimic pură, pe lîngă gustul neplăcut, are și o acțiune dăunătoare asupra organismului.) Cele mai bune ape potabile sînt ale izvoarelor de la munte, pentru că sînt bine aerisite și lipsite de impurități. Deoarece cele mai multe orașe sînt însă alimentate cu apă de rîu, aceasta trebuie în prealabil purificată. Există diferite procedee de purificare.

Sedimentarea se face pentru depunerea prin decantare a impurităților în suspensie. Particulele fine, care nu se separă direct prin sedimentare, sînt precipitate, în mare măsură, prin introducerea de „coagulanți“, cum sînt sărurile de aluminiu, de fier, de cupru, gelul de silice, argila feruginoasă tratată în prealabil cu acid sulfuric etc. De exemplu, sulfatul de aluminiu, în prezența carbonatului acid de calciu din apă, trece în hidroxid de aluminiu:



$$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O + 3Ca(HCO_3)_2 = 2Al(OH)_3 + 3CaSO_4 + 6CO_2 + 18H_2O$$

care, fiind gelatinos antrenează în căderea sa particulele de impurități în suspensie.

Apa decantată după sedimentare este trecută la filtrare.

Filtrarea se face trecînd apele prin straturi de pietriș și nisip, care rețin aproape toate impuritățile.

Microorganismele vii, reținute într-un strat fin la suprafața nisipului, formează cu timpul așa-numita *membrană biologică*, care reține apoi impuritățile cele mai fine și mai ales microorganismele din apă.

Sterilizarea are drept scop purificarea apei din punct de vedere biologic, adică îndepărtarea completă a germenilor patogeni și reducerea conținutului de bacterii. Aceasta se poate face prin tratare cu clor (0,1 — 0,3 g Cl/m³ apă), ozon sau iradiere cu raze ultraviolete.

A p e l e i n d u s t r i a l e. Prin ape industriale se înțeleg apele destinate diferitelor exploatări industriale: pentru alimentarea cazanelor de abur, pentru răcirea mașinilor, pentru încălzire, cum și pentru diferite procese de fabricație.

Dintre toate apele folosite în diferite industrii, îndeosebi apele necesare alimentării cazanelor de abur trebuie să îndeplinească anumite condiții de puritate. Acizii liberi din apă, de exemplu acidul carbonic provenit prin descompunerea carbonaților acizi de calciu și de magneziu sau acidul clorhidric format prin reacția clorurii de magneziu cu apa, oxigenul

dizolvat, ca şi rămăşiţele de uleiuri şi alte substanţe, atacă pereţii cazanelor. De asemenea, apa de alimentare nu trebuie să fie dură ca să nu depună piatră.

Piatra de cazan este formată din substanţele minerale greu solubile din apă, mai ales carbonaţi de calciu şi de magneziu şi sulfat de calciu, care, în timpul vaporizării apei din cazane, se depun pe pereţii acestora sub forma unor incrustaţii. Piatra depusă împiedică transmiterea căldurii şi de aceea măreşte consumul de combustibil necesar vaporizării apei. (De exemplu, un strat de piatră de cazan de 3 mm grosime necesită un consum de combustibil mărit cu 20 %.) De asemenea, încălzirea cazanului nemaifiind uniformă, pereţii nu se dilată uniform, ceea ce poate provoca fisuri sau chiar explozia cazanului.

De aceea, înainte de intrarea apei în cazan se înlătură din ea substanţele care formează piatra. Această operaţie, numită *dedurizare*, se poate realiza prin diferite procedee (v. „Calciul").

Şi apa folosită în alte industrii trebuie să îndeplinească anumite condiţii de puritate, care depind de specificul industriei în care este utilizată. Astfel, de exemplu, apa necesară la prepararea amoniacului sau a acidului clorhidric trebuie să fie perfect pură; apa întrebuinţată în industria zahărului trebuie să îndeplinească condiţiile unei ape potabile, iar duritatea ei să fie cît mai mică, deoarece conţinutul de săruri înrăutăţeşte procesul de cristalizare a zahărului; la fabricarea berii, calitatea apei folosite are o importanţă deosebită, deoarece determină gustul berii; în spălătoriile textile trebuie folosite ape cu duritate foarte scăzută, deoarece sărurile de calciu şi magneziu, la spălare cu săpun, formează săpunuri insolubile în apă, care murdăresc ţesăturile etc.

Purificarea apei se face prin diferite procedee.

Distilarea, care are drept scop îndepărtarea substanţelor dizolvate, constă în fierberea apei urmată de condensarea vaporilor.

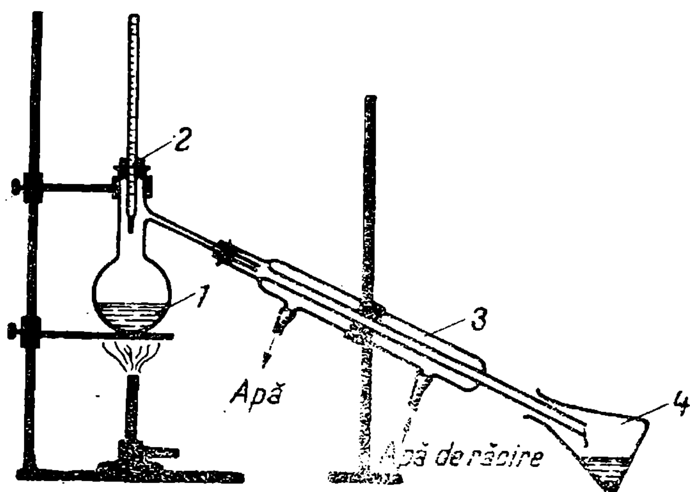


Fig. 121. Distilarea apei în laborator:
1 — balon cu apă impurificată; *2* — dop cu termometru; *3* — refrigerent; *4* — vas de colectare.

În laborator, distilarea se face într-un balon de sticlă prevăzut cu un tub lateral introdus într-un refrigerent (fig. 121). Apa distilată se colectează într-un vas, iar impurităţile rămîn în balonul de distilare. Pentru distilarea unor cantităţi mai mari de apă se foloseşte distilatorul, un cazan metalic, al cărui capac este în legătură cu un tub în spirală aşezat într-un vas răcitor prin care circulă apă rece. Vaporii formaţi în cazan se condensează în tubul-spirală, iar apa rezultată este colectată într-un vas.

În industrie, în instalațiile pentru obținerea apei distilate, vaporii de apă sînt condensați în sisteme speciale de răcire cu funcționare continuă.

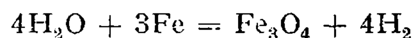
Purificarea apei atît în laborator cît și în industrie se face însă de obicei cu ajutorul schimbătorilor de ioni (v. „Calciul").

Apă de mare puritate se obține prin *electroosmoză*. Pentru aceasta, apa, după o prealabilă purificare, este circulată încet printr-un vas cu pereții poroși, introdus într-o celulă electrolitică, între doi electrozi de grafit, în care circulă un curent de apă de spălare. Ionii, care constituie impuritățile apei, trec prin pereții poroși, atrași spre electrozii respectivi, și sînt antrenați de curentul de apă de spălare. Apa din vasul poros, eliberată de impurități are o conductibilitate specifică foarte mică (de ordinul 10^{-6}).

Apa higroscopică. Multe substanțe ținute în aer rețin apa din atmosferă, fie sub formă de combinații chimice, fie adsorbită la suprafața lor. *Apa adsorbită pe suprafață și în porii unei substanțe se numește apă higroscopică.* Cantitatea de apă higroscopică reținută de o substanță nu depinde de cantitatea de substanță care o reține, ci de suprafața acesteia. De aceea, substanțele în pulbere, menținute la aer, se umezesc mai ușor decît cele în bucăți mari.

Apa higroscopică poate fi îndepărtată prin uscarea substanțelor la o temperatură de 105—110°C, în etuvă (în laborator) sau în cuptoare (în industrie).

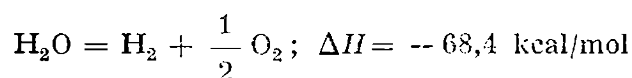
Compoziția apei pure. Încă acum 200 de ani, Lavoisier a dovedit experimental că apa este o substanță compusă; trecînd vapori de apă peste fier înroșit, el a obținut oxid de fier, Fe_3O_4, și hidrogen:



$$4H_2O + 3Fe = Fe_3O_4 + 4H_2$$

Compoziția apei poate fi stabilită pe cale de analiză sau pe cale de sinteză.

Molecula de apă fiind foarte stabilă, descompunerea apei în componentele ei poate fi realizată prin disociație termică la temperaturi înalte (peste 1 000°C):



$$H_2O = H_2 + \frac{1}{2}O_2; \quad \Delta H = -68{,}4 \text{ kcal/mol}$$

sau prin electroliză. În laborator se poate folosi în acest scop *voltametrul* (fig. 122).

În voltametru se introduce apă slab acidulată cu acid sulfuric (circa 10%), cu care se umplu și cele două eprubete puse peste electrozi. După închiderea circuitului electric, în eprubete se degajă gaze; cînd eprubeta de la polul negativ este complet umplută cu gaz (hidrogen) eprubeta de la polul pozitiv este umplută pe jumătate cu gaz (oxigen).

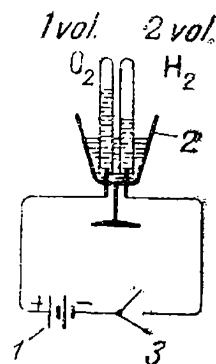


Fig. 122. Schema dispozitivului pentru electroliza apei în laborator:
1 – acumulator; 2 – voltametru; 3 – întrerupător.

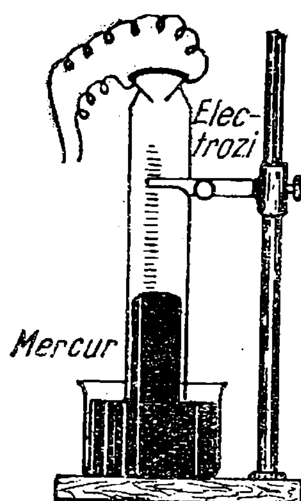


Fig. 123. Eudiometru cu mercur.

Pentru stabilirea compoziției apei pe cale de sinteză, în laborator se folosește *eudiometrul* (fig. 123).

În eudiometru se introduc două volume de hidrogen și un volum de oxigen; nivelul mercurului din tub coboară pînă la diviziunea respectivă a trei volume de gaz. Cînd se închide circuitul electric, în eudiometru se produce o scînteie: are loc o explozie și rezultă apă, iar mercurul se ridică în tub.

La temperatura camerei, apa formată este lichidă. Dacă tubul eudiometric este însă încălzit la temperatura de peste 100°C, apa rămîne în formă de vapori; aceștia ocupă două treimi din volumul ocupat de gaze, înainte de explozie.

Ținînd seamă de raportul de combinare între hidrogen și oxigen (2 : 1, în volume, respectiv 1 : 8, în mase) rezultă compoziția masică a apei: 11,1% H_2 și 88,9% O_2.

Proprietăți fizice. Apa este un lichid incolor în cantități mici; privită în straturi groase are o culoare albăstruie-verzuie. Nu are miros și nici gust. Densitatea apei este maximă la 3,98°C, cînd ea este egală cu 1. La temperaturi mai mari sau mai mici decît 3,98°C densitatea scade (tabela 30). Prin urmare

Tabela 30

Caracteristicile fizice ale apei

Punct de topire, °C	0,00 (273,16°K)
Punct de fierbere, °C	100,00
Densitatea, g/ml	
la 0°C solid	0,9168
la 0°C lichid	0,999868
la 3,98°C	1,000000
la 20°C	0,998230
Căldura specifică la 15°C, cal/g	1,00000
Căldura de topire, kcal/mol	1,435
Căldura de vaporizare, kcal/mol	9,719
Presiunea de vapori, mm Hg	
la − 5°C	3,01
0°C	4,58
20°C	17,53
50°C	92,51
100°C	760 (1 At)
Constanta dielectrică la 18°C	80,1
Conductivitatea, la 18°C, $\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$	$0{,}04\cdot10^{-4}$
Energia de disociere $H_2O \rightarrow H + OH$, kcal/mol	117,7

apa se comportă diferit de celelalte lichide, a căror densitate scade continuu cu creșterea temperaturii. Aceasta are o mare importanță, atît din punct de vedere climatic, cît și biologic. În timpul iernii, apa de la suprafața rîurilor, lacurilor etc. se răcește și, avînd densitatea din ce în ce mai mare, se așază la fund, pînă cînd temperatura apei scade la 3,98°C. La micșorarea temperaturii sub 3,98°C, apa, a cărei densitate începe să scadă, și

apoi gheața, rămîn la suprafață, unde formează un strat izolator față de frigul din afară. Din această cauză, apele adînci nu îngheață pînă la fund, făcînd astfel posibilă existența, în timpul iernii, a viețuitoarelor care trăiesc în fundul apelor.

Căldura specifică a apei la 15°C este 1 cal/g. Ea este, în general, mai mare decît la alte substanțe. Din această cauză, temperatura cantităților mari de apă, — cazul lacurilor și al mărilor, — se schimbă cu mult mai lent decît temperatura rocilor și a solului care alcătuiesc uscatul. Temperatura mai constantă a apei are, de aceea, un rol regulator asupra temperaturii aerului. (Așa se explică de ce climatul la țărmul mării variază mai puțin în decursul anotimpurilor decît climatul pe continent.)

Apa se solidifică la 0°C. Spre deosebire de cele mai multe substanțe solide, gheața este mai ușoară decît apa în stare lichidă; mărindu-se volumul în timpul solidificării (cu 9%), gheața plutește pe apă.

Mărirea volumului apei cînd îngheață poate cauza în timpul iernii spargerea vaselor, cazanelor, conductelor în care se găsește apa, fărîmarea unor stînci din munți prin ale căror crăpături a pătruns apa etc.

Căldura latentă de solidificare a apei este de 79,4 cal/g H_2O, adică 1,43 kcal/mol H_2O.

După punctul de solidificare al apei, definit ca temperatura la care pot coexista gheața și apa, la presiune normală, a fost fixată temperatura 0°C.

Uneori, răcind apa sub 0°C, nu se formează gheața. Acest fenomen se numește *subrăcire*. Introducînd un cristal de gheață în apa subrăcită are loc înghețarea ei bruscă și ridicarea temperaturii la 0°C.

La 100°C apa trece în stare de vapori mărindu-și volumul de circa 1 700 ori. Căldura latentă de vaporizare a apei (respectiv căldura latentă de condensare a vaporilor de apă) este de 540 cal/g H_2O, adică 9,72 kcal/ /mol H_2O.

După punctul de fierbere al apei, adică temperatura la care pot coexista la echilibru apa și vaporii de apă, la presiune normală, a fost definită temperatura 100°C.

Uneori însă, încălzind apa, punctul ei de fierbere este depășit, fără ca fierberea să se producă; în acest caz are loc o *supraîncălzire*. Cînd apa supraîncălzită începe, însă, să fiarbă, atunci, din cauza cantității mari de vapori formați brusc, ea poate fi împroșcată din vasul în care se găsește. (Așa se explică anumite explozii ale cazanelor de abur.) Pentru a împiedica acest fenomen, în laboratoare se obișnuiește să se introducă în vasele de fierbere obiecte poroase sau cu muchii (cioburi de porțelan, piatră ponce etc.), datorită cărora se favorizează trecerea lichidului în stare de vapori.

Apa pură are conductibilitate electrică foarte mică, datorită ionizării ei proprii extrem de reduse. (Se știe că produsul ionic al apei este: $[H_3O]^+ \cdot [OH]^- = 1{,}1 \cdot 10^{-14}$ ioni-g/l, la 20°C.)

Deosebit de mare este însă constanta dielectrică a apei ($\varepsilon = 81$), ceea ce explică puterea ei ionizantă, cum și proprietatea deosebită de dizolvant pe care o posedă.

Sînt solubile în apă acele substanțe care au în moleculă grupe ce pot forma cu apa legături de hidrogen sau compuşi care formează ioni hidratați.

Cationii sînt cu atît mai puternic hidratați, cu cît sarcina lor este mai mare şi dimensiunea mai mică. De exemplu, în soluții de concentrații egale, ionul Na^+ poate lega opt molecule de apă, pe cînd ionul K^+ poate lega patru molecule de apă. Tot aşa, ionul Mg^{2+} poate lega 14 molecule de apă, pe cînd ionul Ca^{2+} poate lega zece molecule de apă. Anionii sînt de obicei mai puțin hidratați decît cationii. De exemplu, ionii de halogeni fixează 2 — 3 molecule de apă (prin legături de hidrogen).

Proprietatea de dizolvant a apei are mare importanță în tehnică, deoarece cele mai multe reacții chimice au loc în soluții apoase. Proprietatea de dizolvant a apei are un rol primordial şi în natură; astfel, seva plantelor este o soluție apoasă de diferite săruri minerale extrase din sol; reacțiile biochimice sînt reacții în soluții apoase între diferitele substanțe din organismul animal etc.

Structura moleculei de apă. În molecula de apă, nucleele celor doi atomi de hidrogen formează cu centrul atomului de oxigen un unghi de 104°30′ (fig. 124, *IV*). Ca urmare a acestei structuri asimetrice, molecula

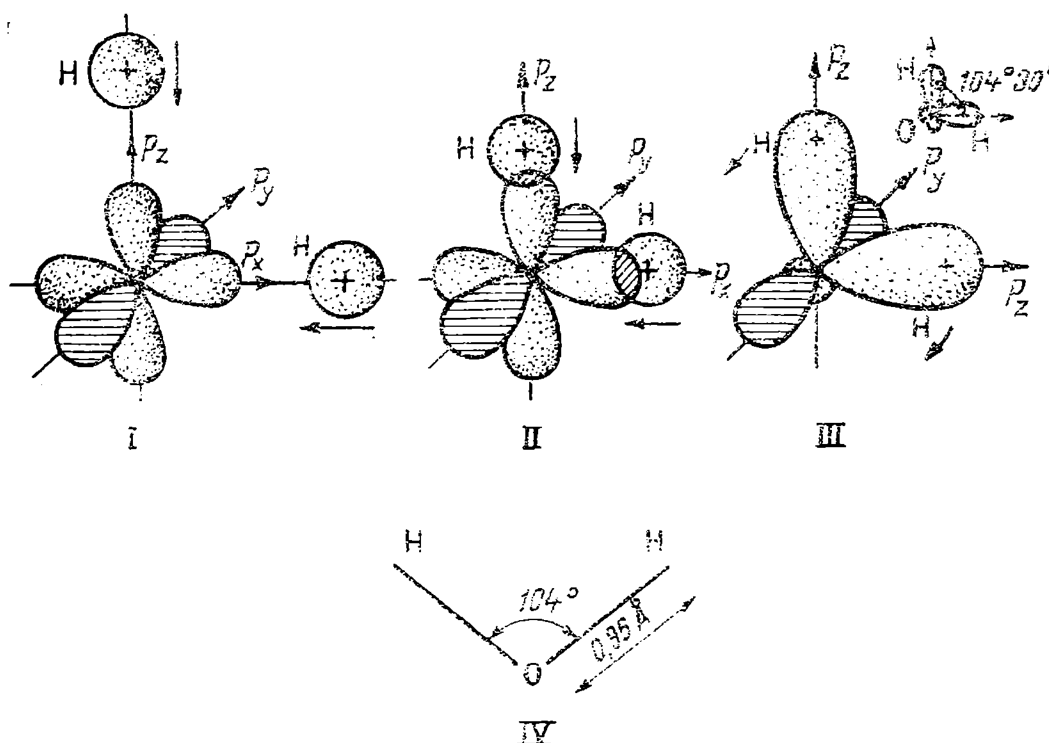


Fig. 124. Molecula de apă.

de apă are un moment electric pronunțat. (Momentul electric al moleculei de apă este $\mu = 1{,}84$ D.)

În atomul de oxigen toți cei trei orbitali p sînt ocupați: un orbital (de exemplu p_y) cu doi electroni, iar ceilalți doi orbitali (p_x și p_z) cu cîte un electron (fig. 124, *I*). Prin urmare, în acest atom cei doi electroni necuplați se cuplează cu cîte un electron provenit de la cei

doi atomi de hidrogen ; întrepătrunderea se face în lungul axelor $x - z$ (fig. 124, *II* și *III*). Deci, în molecula de apă formată cele două legături O — H sînt dirijate în unghi drept.

Faptul că, în realitate, unghiul legăturilor O — H este mai mare de 90°, și anume de 104° 30′, se datorește în primul rînd repulsiilor dintre atomii de hidrogen.

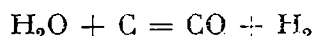
Pentru explicarea particularităților apei ca : densitatea maximă la 3,98°C, creșterea volumului la trecerea apei în stare solidă, valoarea ridicată a căldurii latente de topire etc. s-a admis că moleculele de apă sînt asociate și că trecerea din starea solidă în stare lichidă, de exemplu, este însoțită de o desfacere a moleculelor între ele, care necesită un plus de căldură față de căldura de topire propriu-zisă. Din motive analoge, și căldura latentă de vaporizare are o valoare atît de mare.

Cercetările efectuate au arătat că, la 100°C, vaporii de apă au o masă moleculară medie de 18,31, deci foarte apropiată de cea corespunzătoare formulei H_2O (18,16), ceea ce dovedește că moleculele sînt asociate numai în foarte mică măsură. În stare lichidă, apa este însă formată din asociația unui număr mai mare de molecule prin legături de hidrogen. (v. „Starea solidă").

Proprietăți chimice. Datorită caracterului exoterm pronunțat, molecula de apă este stabilă ; abia pe la 2 500°C, circa 10% din moleculele de apă sînt disociate termic.

Metalele acționează în mod diferit asupra apei, după poziția lor din seria tensiunilor electrochimice. Astfel, metalele alcaline, ca sodiul sau potasiul, reacționează cu apa chiar la temperatura obișnuită punînd hidrogen în libertate. Reacția este atît de puternic exotermă, încît hidrogenul eliberat se aprinde. Calciul reacționează cu apa tot la temperatura obișnuită, însă reacția este lentă. Magneziul reacționează cu apa numai la 100°C. Fierul reacționează cu apa numai la temperaturi înalte.

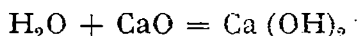
Și unele nemetale reacționează cu apa. Astfel, dacă se trec vapori de apă peste cărbune înroșit rezultă oxid de carbon, CO, și hidrogen :



$$H_2O + C = CO + H_2$$

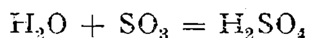
Apa reacționează și cu unii oxizi, și anume :

— cu oxizi ai metalelor formează baze ; de exemplu, cu oxidul de calciu, CaO, formează hidroxidul de calciu, $Ca(OH)_2$:



$$H_2O + CaO = Ca\,(OH)_2$$

— cu oxizi ai nemetalelor formează acizi ; de exemplu, cu trioxid de sulf, SO_3, formează acid sulfuric, H_2SO_4 :



$$H_2O + SO_3 = H_2SO_4$$

Hidrați. Atracția între moleculele substanței dizolvate și apa de hidratare este diferită după natura substanței. Uneori apa de hidratare se elimină chiar la evaporarea soluțiilor ; alteori însă, apa este atît de puternic legată, încît intră în compoziția cristalelor substanței dizolvate, ca molecule întregi, formînd *apă de cristalizare.* Sînt multe substanțe care cristalizează cu apă de cristalizare : carbonatul de sodiu, $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, clorura

de magneziu, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, clorura de calciu, $CaCl_2 \cdot 6H_2O$, sulfatul de fier, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, sulfatul de aluminiu, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ etc.

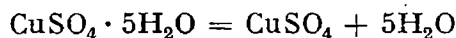
Hidrații au o compoziție chimică definită, care poate fi exprimată prin formulă, și au proprietăți fizice diferite de cele ale apei, cum și de ale substanțelor anhidre de la care derivă. Astfel, sulfatul de cupru anhidru, $CuSO_4$, este o substanță albă, care cristalizează în prisme aciculare; pentahidratul $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ cristalizează din soluție apoasă în cristale triclinice de culoare albastră.

Se consideră că în sulfatul de cupru pentahidrat, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, patru molecule de apă sînt legate de ionul Cu^{2+} prin legături coordinative („*apă cationică*"), iar a cincea moleculă este legată de ionul SO_4^{2-} prin legături de hidrogen („*apă anionică*").

Apa mai poate face parte din rețeaua cristalină a unor substanțe, ocupînd poziții definite, fără să fie însă legată de anioni sau cationi („*apă de rețea*"). De asemenea ea poate intra în golurile rețelelor cristaline, fără însă să ocupe poziții definite în aceste rețele. (Asemenea situație se întîlnește de exemplu la rășini schimbătoare de ioni, unde pierderile de apă nu produc modificări ale structurii rețelelor cristaline.)

Unele substanțe pot cristaliza cu cantități variabile de apă de cristalizare; de exemplu, chiar în cazul sulfatului de cupru, în afara pentahidratului menționat, mai există un trihidrat, $CuSO_4 \cdot 3H_2O$, și un monohidrat, $CuSO_4 \cdot H_2O$.

Hidrații, prin încălzire, pierd treptat apa de cristalizare pînă cînd substanța rămîne anhidră:



$$CuSO_4 \cdot 5H_2O = CuSO_4 + 5H_2O$$

Cu cît sînt mai puțin stabili, cu atît hidrații se descompun mai repede. De exemplu, carbonatul de sodiu cristalizat, $Na_2CO_3.10H_2O$, numai expus la aer uscat pierde din apa de cristalizare și capătă aspectul unei pulberi. Asemenea substanțe se numesc *eflorescente*.

Există substanțe anhidre care, lăsate în aer umed, absorb vaporii de apă din atmosferă și trec în hidrați. De exemplu, clorura de magneziu, $MgCl_2$, formează hidrați cu 2, 4, 6 molecule de apă. Asemenea substanțe se numesc *higroscopice*.

Cînd substanța higroscopică continuă să absoarbă apă, încît în timp formează o soluție, ea se numește *delicvescentă*. O substanță foarte delicvescentă este clorura de calciu, $CaCl_2 \cdot 6H_2O$.

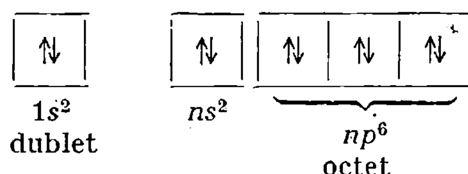
Formarea de hidrați este un proces exoterm. *Variația entalpiei sistemului la formarea unui mol de hidrat din compusul anhidru și apa lichidă se numește căldura de hidratare.*

22

GRUPA a VIII-a PRINCIPALĂ A SISTEMULUI PERIODIC

Grupa a VIII-a principală a sistemului periodic, numită şi *grupa gazelor rare* sau *nobile*, cuprinde elementele *heliu*, He, *neon*, Ne, *argon*, Ar, *kripton*, Kr, *xenon*, Xe,[1]) şi *radon*, Rn.

Atomii acestor elemente au învelişul electronic exterior caracterizat la heliu prin doi electroni, dublet ($1s^2$), iar la atomii celorlalte elemente prin opt electroni, octet (ns^2np^6) :



Această configuraţie electronică a stratului exterior se distinge prin o stabilitate deosebită. Ca o consecinţă a inerţiei lor chimice, elementele din grupa a VIII-a principală au fost cunoscute şi sub numele de *gaze inerte*. Descoperirea recentă a existenţei unor compuşi ai acestor elemente a distrus însă postulatul nereactivităţii gazelor rare.

Răspîndire în natură. Sursa cea mai abundentă de gaze rare o reprezintă aerul atmosferic, care le conţine în proporţie de circa 1 % (v. tabela 35).

Radonul, a cărui prezenţă este legată de aceea a radioelementelor care îl produc prin dezintegrare radioactivă, se găseşte în atmosferă numai ca urme variabile (de ordinul $6 \cdot 10^{-18}$ % vol.).

Gazele rare mai sînt răspîndite în unele izvoare de ape termale, gaze vulcanice, în gazele grizu şi petroliere, în gaze incluse în minereuri şi roci, în apa de ploaie, în apa de mare etc.

Astfel, heliul, care rezultă din transformări radioactive, se găseşte totdeauna în ape şi minerale radioactive (care pot conţine pînă la 10 ml heliu pe gram de mineral). El a mai fost identificat în cromosfera soarelui, cum şi în unele stele şi nebuloase calde.

---

[1]) Numele gazelor rare derivă din lb. greacă, şi anume : *heliul* de la „helios“ = soare ; *neonul* de la „neon“ = nou ; *kriptonul* de la „kriptos“ = ascuns ; *xenonul* de la „xenon“ = străin.

Obținere. *Heliul* se poate obține din gaze naturale, prin fracționare la temperatură joasă. În cantități mai mici se extrage prin încălzirea la 1 000 — 1 200°C a unor minerale (de exemplu cleveit, monazit, torianit).

Argonul, ca și *celelalte gaze rare*, cu excepția radonului, se obțin din aer lichefiat, prin repetate distilări fracționate (procedeul *G. Claude*) sau prin adsorbție fracționată pe cărbune activ.

Proprietăți fizice. Elementele grupei sînt incolore, cu excepția radonului care, fiind radioactiv, este și luminescent. Densitatea, punctul de fierbere și punctul de topire cresc o dată cu numărul atomic (tabela 31).

Tabela 31

Constantele fizice ale gazelor rare

Caracteristici	Heliu He	Neon Ne	Argon Ar	Kripton Kr	Xenon Xe	Radon Rn
Numărul de ordine	2	10	18	36	54	86
Masa atomică	4,0026	20,183	39,948	83,80	131,30	(222)
Densitatea, g/l	0,178	0,899	1,786	3,736	5,891	9,96
Punctul de topire, °C	−272,1 (la 25 at)	−248,6	−189,4	−156,6	−111,5	−71
Punctul de fierbere, °C	−269,0	−246,0	−185,8	−152,9	−107,1	−65
Solubilitatea în apă, ml/l, la 20°C	13,8	14,7	37,9	73	110,9	—
Raza atomică, Å	1,29	1,60	1,92	1,98	2,18	—
Potențialul de ionizare[1]), eV	24,58	21,56	15,76	14,00	12,13	10,75

[1]) Pentru primul electron.

Heliul este cel mai ușor dintre toate gazele după hidrogen; el are punct de fierbere și de solidificare foarte aproape de zero absolut.

Gazele rare sînt relativ puțin solubile în apă; solubilitatea lor crește o dată cu creșterea masei atomice a elementului.

Cu excepția heliului, gazele rare pot fi adsorbite de către cărbunele activ la temperaturi joase.

Dintre gazele rare, heliul poate difuza la temperaturi înalte prin sticla de cuarț (proprietate folosită la separarea heliului de neon).

Spre deosebire de alte substanțe gazoase, gazele rare sînt monoatomice la temperatură obișnuită; deci, masele lor moleculare sînt identice cu masele lor atomice. Din cauza monoatomicității, spectrele gazelor rare sînt formate din linii și nu din benzi. Aceste linii, foarte strălucitoare, se găsesc mai ales în partea vizibilă a spectrului. Pe spectrele caracteristice ale gazelor rare se bazează de altfel identificarea lor.

Gazele rare opun rezistență slabă trecerii curentului electric; tuburi de sticlă prevăzute cu electrozi și umplute cu gaze rare sub presiune joasă

emit, sub tensiune electrică, lumini colorate: galbenă în cazul heliului, roșie-stacojie în cazul neonului, roșie la argon, verde-violetă la kripton, violetă la xenon și albă strălucitoare la radon.

Argonul, kriptonul și xenonul formează cu apa, la temperaturi joase și presiuni înalte, produse de adiție (de exemplu $Kr \cdot 5{,}7\ H_2O$). Acești hidrați cristalini se descompun imediat la încălzire sau la micșorarea presiunii. Studii structurale au arătat că în hidrați, gazele rare sînt incluse în spațiile interstițiale formate de moleculele de apă asociate între ele prin legături de hidrogen, adică formează *clatrați*[1]). La formarea clatraților, electronii de valență ai atomilor gazelor rare nu sînt implicați în legături chimice; octetul electronic rămîne nesolicitat.

Proprietăți chimice. Cu toate concepțiile de pînă acum asupra inactivității chimice a gazelor rare, în decursul anilor s-au făcut totuși diferite încercări de a le combina cu alte substanțe, dar fără rezultate pozitive. Ipoteza invulnerabilității gazelor „nobile" a fost însă sfărîmată prin lucrările lui *N. Bartlett*, care, în 1962, a reușit să obțină primul compus chimic de xenon, anume hexafluoroplatinatul de xenon, $Xe[PtF_6]$.

În urma acestei descoperiri, diferite grupe de cercetători au preparat și alți compuși de gaze rare, ca de exemplu fluorurile de xenon. Astfel, prin sinteza directă între xenon și fluor, la 400°C, sau prin iradiere cu lumină ultravioletă, a unui amestec de xenon și fluor, s-a obținut *bifluorura de xenon*, XeF_2, substanță cristalină, incoloră, cu punct de topire 140°C.

Prin încălzirea unui amestec de xenon și fluor sub presiune în autoclavă de nichel, la 400°C, se obține *tetrafluorura de xenon*, XeF_4, cristale incolore care se topesc la 114°C.

Hexafluorura de xenon, XeF_6, prima combinație a xenonului hexavalent care a fost preparată, se poate obține prin încălzirea unui amestec de xenon și fluor în mare exces, la presiune și temperatură înalte (250—500°C) și apoi răcire la —78°C.

S-au mai preparat și *octafluorura de xenon*, XeF_8, *oxifluoruri de xenon*, ca $XeOF_4$, *oxizi de xenon* ca XeO_3, XeO_4 etc.

De asemenea au fost obținute combinații ale kriptonului și radonului, ca de exemplu *tetrafluorura de kripton*, KrF_4, *acidul kriptic*, $KrO_3 \cdot xH_2O$, *kriptatul de bariu*, $BaKrO_4$, *fluorura de radon*, RnF_x etc.

O dată cu realizarea sintezei compușilor gazelor nobile, s-au efectuat studii asupra structurii compușilor obținuți și s-au emis ipoteze cu privire la modul de formare a legăturilor între atomii de gaz rar și atomii altor elemente cu care aceștia s-au legat.

Configurația moleculelor compușilor de gaze rare a fost determinată pe cale experimentală (prin analize spectrale sau de difracție electronică). Așa s-a stabilit, de exemplu, că molecula de bifluorură de xenon are o configurație liniară, atomul de xenon fiind așezat la o distanță de circa 2Å de

[1]) Un *clatrat* este un compus molecular solid (un agregat) în care moleculele unuia din componente se găsesc incluse în rețeaua cristalină a celuilalt component, ca într-o cușcă. (în lb. latină *clathratus* = închis, sau protejat sub gratii).

cei doi atomi de fluor; tetrafluorura de xenon are o configurație plană-pătrată, atomul de xenon, fiind situat la 1,92 Å față de cei patru atomi de fluor care îl înconjoară (fig. 125).

Compusul	XeF_2	XeF_4	$XeOF_4$	XeO_4	XeO_3	XeO_6^{4-}
Configurația						
Forma	liniară	plană pătrată	piramidală cu baza pătrată	piramidă tetragonală	piramidă trigonală	octaedrică

Cerculețele goale reprezintă fluorul, cele pline, xenonul, iar cele hașurate, oxigenul.

Fig. 125. Configurația unor compuși ai gazelor rare.

Din studiile teoretice efectuate s-au desprins două ipoteze cu privire la posibilitatea formării legăturilor în compușii de gaze rare.

După prima ipoteză, se consideră că octetul electronic exterior al atomului de gaz nobil este depășit. De exemplu, tetrafluorura de xenon, XeF_4, se formează prin participarea a 12 electroni în legături chimice: octetul exterior al atomului de xenon dă opt electroni și fiecare atom de fluor cîte un electron. Acești 12 electroni formează șase perechi de electroni, care sînt orientați octaedric în jurul atomului de xenon. Prin urmare, este necesar să mai fie implicați și doi orbitali *d* ai xenonului, proveniți din tranzițiile: $p \rightarrow d$ și $s \rightarrow d$. Hibridizarea este deci sp^3d^2. Două dintre aceste perechi de electroni ocupă vîrfurile opuse ale unui octaedru imaginar, sub formă de perechi de electroni neparticipanți, iar celelalte patru perechi, care se găsesc în același plan, formează legături cu cei patru atomi de fluor. În modul acesta, toți cei cinci atomi componenți ai moleculei se găsesc în același plan; deci pentru combinația XeF_4 rezultă o așezare plană-pătrată, așa cum a fost determinată și pe cale experimentală. Lungimea legăturii a fost calculată la 1,97, Å ceea ce este în bună concordanță cu valoarea 1,93 Å stabilită experimental.

La formarea bifluorurii de xenon, XeF_2, legăturile moleculare includ zece electroni: opt electroni provin de la atomul de xenon și doi electroni de la cei doi atomi de fluor. Se formează deci cinci perechi de electroni. Același raționament folosit pentru explicarea structurii la tetrafluorura de xenon arată în cazul bifluorurii de xenon o hibridizare sp^3d. Aceasta condiționează o bipiramidă trigonală imaginară ale cărei vîrfuri sînt ocupate de atomii de fluor, în timp ce în cele trei colțuri ale bazei se găsesc trei perechi de electroni neparticipanți. Ca urmare a așezării atomilor componenți, molecula XeF_2 ar trebui să aibă o structură liniară, ceea ce concordă de asemenea cu rezultatele experimentale.

După această ipoteză a octetului depășit nu se poate explica însă bine formarea hexafluorurii de xenon, XeF_6, deoarece, în acest caz, în jurul atomului de xenon ar trebui să se găsească 14 electroni de legătură. Aceasta corespunde unei hibridizări sp^3d^3, care este puțin stabilă. În schimb, această ipoteză poate explica bine structurile oxifluorurilor de xenon, XeF_4O și XeF_4O_2.

A doua ipoteză privind structura orbitalilor moleculari a fluorurilor de xenon este complet diferită și neobișnuită. După această ipoteză, structura atribuită orbitalilor moleculari este alcătuită din legături liniare F—Xe—F, formate prin întrepătrunderea a doi orbitali 2*p* (ocupați fiecare cu cîte un electron) din stratul electronic exterior al atomilor de fluor cu un orbital 5*p* (ocupat cu doi electroni) din stratul electronic exterior al atomului de xenon. În modul

acesta, patru electroni de valență se repartizează în orbitalii moleculari formați prin combinarea liniară a celor trei orbitali atomici *p*.

După această structură propusă, atomul de xenon își păstrează octetul exterior, adică regula octetului este respectată.

Perechile liniare F—Xe—F apar o dată în XeF_2, de două ori în XeF_4 și de trei ori în XeF_6.

Și în favoarea acestei ipoteze sînt o serie de date experimentale; de exemplu, lungimea legăturii Xe—F, calculată după această ipoteză, concordă bine cu rezultatele experimentale.

Întrebuințări. Aplicațiile gazelor rare s-au bazat pînă în prezent pe proprietățile fizice și așa-numita inerție chimică a acestor elemente. Astfel, argonul și kriptonul sînt folosite în locul azotului pentru umplerea becurilor electrice; avînd conductibilitate termică mai mică decît azotul, lumina obținută în bec este mai albă.

Supuse la presiuni joase în tuburi de sticlă în care au loc descărcări electrice, gazele rare, fie singure, fie amestecate între ele sau cu vapori de mercur, dau lumini diferit colorate, folosite la reclame luminoase. La iluminatul electric modern se folosesc tuburi de sticlă care au pe pereții interiori depuse sulfuri metalice cu proprietăți fluorescente. Asemenea tuburi sînt umplute cu argon și vapori de mercur și dau la descărcări electrice o lumină puternică albă.

Gazele rare sînt folosite și în cercetarea științifică. Astfel, argonul este utilizat în camere de ionizare pentru studiul radiațiilor X și cosmice, cum și în contoare Geiger-Müller. Unele gaze rare, ca heliul și neonul, au început să fie folosite în tehnica „lasser".

Fiind neinflamabil și avînd densitate mică, heliul este întrebuințat pentru umplerea baloanelor de observare meteorologică.

În metalurgie, argonul și heliul sînt utilizate la sudura în arc electric a unor metale și aliaje speciale, ca de exemplu : aluminiu, magneziu, titan sau oțeluri inoxidabile pe bază de siliciu și aluminiu, cum și la tratamente termice în atmosferă protectoare, în special pentru recoacerea oțelurilor bogate în carbon.

Se prevăd, de asemenea, și pentru compușii gazelor rare aplicații practice. Astfel, fluorurile de xenon ar putea fi folosite ca agenți de fluorurare în locul fluorului, oxizii de xenon ca oxidanți puternici; de altfel, cu ajutorul trioxidului de xenon s-a reușit oxidarea Pu(III) la Pu(IV).

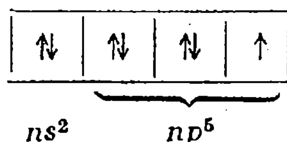
23

GRUPA a VII-a PRINCIPALĂ A SISTEMULUI PERIODIC

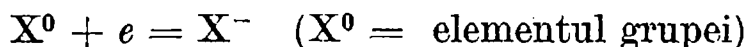
CARACTERIZAREA GRUPEI

Elementele *fluor*, F, *clor*, Cl, *brom*, Br, *iod*, J, cum şi elementul radioactiv *astatin*, At, formează grupa a VII-a principală a sistemului periodic, o grupă foarte omogenă cunoscută sub numele de *grupa halogenilor.*

Atomii acestor elemente conţin şapte electroni în stratul electronic exterior :



Corespunzător poziţiei lor în sistemul periodic, imediat înaintea grupei gazelor rare, atomii halogenilor manifestă tendinţa de completare a octetului electronic prin acceptarea unui electron. Astfel, cu elementele electropozitive formează combinaţii ionice, în care elementele grupei sînt anioni :



$$X^0 + e = X^- \quad (X^0 = \text{ elementul grupei})$$

Ionizarea atomului de halogen se face cu degajare de energie. De exemplu : $Cl + e = Cl^- + 86{,}5$ kcal. De aceea, combinaţiile ionice ale halogenilor sînt deosebit de stabile.

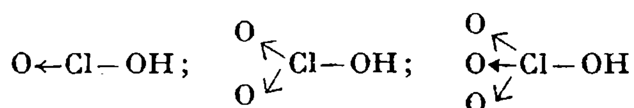
Atomii elementelor acestei grupe îşi pot completa octetul lor şi prin formarea unei legături covalente prin participarea electronului p necuplat din stratul electronic exterior.

Combinaţiile binare ale halogenilor, RXn, pot fi fie ionice (de exemplu NaCl), fie covalente (de exemplu Cl_2O), după cum R este un atom electropozitiv sau un atom electronegativ. Între aceste două tipuri există şi combinaţii intermediare, cum sînt hidracizii, HX.

Cu excepţia fluorului, halogenii pot forma şi compuşi tri-, penta- şi heptacovalenţi. Această comportare poate fi explicată prin teoria meca-

nică-cuantică prin formare de orbitali hibrizi. Prin activarea atomilor, o parte din electronii exteriori care sînt cuplați în stare fundamentală, sînt promovați din starea *p*, respectiv *s*, în stare *d* (v. „Legături chimice"). La fluor nu se pot forma asemenea compuși, întrucît stratul L nu are orbitali *d*.

Posibilitatea halogenilor de a manifesta valențe superioare poate fi explicată, de asemenea, prin teoria electronică a valenței, admițînd valabilitatea regulii octetului și rolul de donor de perechi de electroni al atomilor de halogeni. În complecșii rezultați, legăturile coordinative sînt formate din perechea de electroni *s* și din perechile de electroni *p* din stratul electronic exterior. Atomii halogenilor pot forma cel mult trei legături coordinative. De exemplu :



Legăturile coordinative Cl→O create nu se deosebesc de legătura covalentă Cl—O existentă ; ca urmare, toți atomii de oxigen sînt repartizați uniform în jurul atomului de clor.

Combinațiile în care halogenii sînt tetracoordinați, deci saturați, sînt cele mai stabile.

Proprietățile fizice ale elementelor grupei halogenilor sînt arătate în tabela 32.

O dată cu creșterea masei atomice a halogenilor, starea lor de agregare variază, de la gaz la solid, iar punctele de topire și de fierbere, cum și den-

Tabela 32

Caracteristicile elementelor din grupa a VII-a principală a sistemului periodic

Caracteristici	Fluor F	Clor Cl	Brom Br	Iod J
Numărul atomic	9	17	35	53
Configurația electronică exterioară	$2s^2\ 2p^5$	$3s^2\ 3p^5$	$4s^2\ 4p^5$	$5s^2\ 5p^5$
Masa atomică	18,999	35,453	79,909	126,904
Densitatea (s), g/cm³	1,3	1,9	3,4	4,9
Punctul de topire, °C	−223	−102	−7,3	+114
Punctul de fierbere, °C	−188,9	−34,6	+58,8	+184
Solubilitatea în apă, la 20°C, mol/l	—	0,09(g)	0,210(l)	0,001(s)
Energia de disociație, kcal/mol	37,7	56,9	45,2	35,4
Potențialul de ionizare, eV	17,42	13,01	11,84	10,44
Afinitatea pentru electron, eV	4,27	4,01	3,78	3,43
Electronegativitatea (Pauling)	4,0	3,0	2,8	2,5
Raza de covalență, Å	0,709	1,050	1,193	1,360
Raza ionică (pt. X^-), Å	1,36	1,81	1,97	2,16

sitățile, cresc. Totodată, culoarea lor se închide de la galben deschis (în cazul fluorului) la roșu-violet (în cazul iodului).

În stare gazoasă, halogenii au moleculele biatomice : F_2, Cl_2, Br_2, J_2 ; însă, stabilitatea lor descrește de la fluor la iod : moleculele de fluor

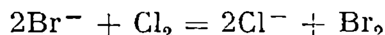
sînt foarte stabile, pe cînd cele de iod se descompun pe la 1 000°C în atomi.

Halogenii au caracter nemetalic pronunțat. Din cauza afinității pentru electron, atomii de halogen se pot combina mai ales cu atomii metalelor alcaline, de la care captează unicul electron de valență, formînd combinații cu caracter tipic de sare. De aici și numele de *halogeni* (în lb. greacă = = „generator de sare") dat acestor elemente.

Afinitatea pentru electron a halogenilor scade de la fluor la iod. (Ionul de fluor are raza mai mică; electronii exteriori fiind mai apropiați de nucleu, sînt atrași mai puternic.)

Din cauza caracterului puternic electronegativ, halogenii sînt oxidanți foarte energici. Această proprietate descrește de la fluor la iod.

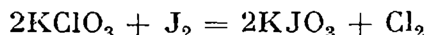
Halogenii se înlocuiesc în ordinea fluor, clor, brom, iod în combinațiile lor ionizate. Fluorul, care are cea mai mare afinitate pentru electroni, poate înlocui toți ceilalți halogeni în combinațiile lor metalice; clorul poate înlocui numai bromul și iodul în combinațiile lor, iar bromul, numai iodul în combinațiile sale:



$$2Br^- + Cl_2 = 2Cl^- + Br_2$$

Prin urmare, prin schimbul de electroni, clorul se reduce și bromul se oxidează.

Pe măsură ce scade afinitatea pentru electron a ionilor simpli, se accentuează afinitatea pentru electroni a ionilor complecși. De aceea, stabilitatea oxoacizilor se accentuează în ordinea fluor, clor, brom, iod. Ca urmare, în combinațiile lor covalente, halogenii se înlocuiesc în ordinea inversă decît în combinațiile ionice. De exemplu:



$$2KClO_3 + J_2 = 2KJO_3 + Cl_2$$

Primul și ultimul element din grupă, fluorul și iodul, au unele caractere mai diferite decît ceilalți halogeni.

Astfel, fluorul are tendința maximă de ionizare; unele fluoruri (de exemplu AlF_3, SnF_4) sînt compuși ionici, în timp ce clorurile, bromurile și iodurile metalelor respective sînt compuși covalenți. Fluorurile metalice se deosebesc de celelalte halogenuri prin solubilitatea lor. Astfel, AgF este solubilă, iar CaF_2 este insolubilă.

Iodul manifestă caractere opuse. El are tendință mare pentru a forma legături covalente. Sînt cazuri cînd iodura este un compus covalent, pe cînd clorura este un compus ionic (exemplu AgJ și AgCl).

Toți halogenii reacționează cu apa conform ecuației:



$$X_2 + H_2O \rightleftarrows HOX + H^+ + X^-$$

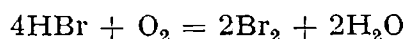
În cazul fluorului reacția este cea mai energică.

Din cauza marii asemănări între halogeni se pot generaliza și metodele aplicabile pentru prepararea lor. Astfel, o metodă generală de preparare este tratarea halogenurilor metalice cu acid sulfuric în prezența unui agent oxidant:



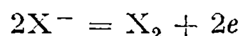
$$2KBr + 3H_2SO_4 + MnO_2 = 2KHSO_4 + MnSO_4 + 2H_2O + Br_2$$

De fapt, această metodă se rezumă la oxidarea hidracidului halogenat respectiv :



$$4HBr + O_2 = 2Br_2 + 2H_2O$$

Reacția se poate scrie în formă generală :



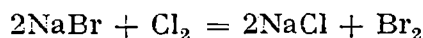
$$2X^- = X_2 + 2e$$

(în care X reprezintă halogenul).

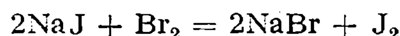
Excepție face fluorul, deoarece legătura între fluor și hidrogen (în acidul fluorhidric) este mai puternică decît legătura între oxigen și hidrogen (în apă). De aceea, fluorul se prepară numai prin electroliză.

Electroliza soluțiilor apoase sau a topiturilor halogenilor este de asemenea o metodă generală de preparare a halogenilor.

Tot o metodă de preparare a halogenilor se bazează pe proprietatea că un halogen cu afinitate mai mare pentru electroni poate scoate din combinații un halogen cu afinitate mai mică :



$$2NaBr + Cl_2 = 2NaCl + Br_2$$



$$2NaJ + Br_2 = 2NaBr + J_2$$

Hidracizii halogenați. Cu hidrogenul, halogenii formează hidracizi : acidul fluorhidric, acidul clorhidric, acidul bromhidric și acidul iodhidric, cu formula generală HX, prin X înțelegîndu-se halogenul. Dintre ei, cel mai stabil este acidul fluorhidric și cel mai puțin stabil, acidul iodhidric. Reacția de formare a acestor acizi este exotermă în cazul primilor trei acizi și endotermă în cazul acidului iodhidric :



$$H_2 + F_2 = 2HF; \quad \Delta H = -64{,}2 \text{ kcal/mol}$$



$$H_2 + Cl_2 = 2HCl; \quad \Delta H = -21{,}9 \text{ kcal/mol}$$



$$H_2 + Br_2 = 2HBr; \quad \Delta H = -8{,}6 \text{ kcal/mol}$$



$$H_2 + J_2 = 2HJ; \quad \Delta H = +5{,}9 \text{ kcal/mol}$$

Cea mai mare energie este eliberată deci în cazul combinării fluorului cu hidrogenul.

Hidracizii se pot obține prin mai multe metode. O metodă directă este combinarea hidrogenului cu halogenul respectiv (sinteză). Combinarea este cea mai energică în cazul fluorului (are loc la temperatură obișnuită cu explozie) și cea mai slabă în cazul iodului (are loc numai prin încălzire și în prezența unui catalizator).

Altă metodă generală de preparare a hidracizilor halogenați constă în acțiunea unor acizi asupra unei halogenuri :



$$CaF_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2HF$$

Hidracizii halogenați sînt gaze incolore, destul de ușor lichefiabili. În stare pură nu conduc curentul electric, dar în soluții apoase sînt electroliți puternici (afară de acidul fluorhidric, care are gradul de disociere mult mai mic).

În molecula acidului halogenat, distanța între nucleul atomului de hidrogen și nucleul atomului de halogen este mai mică decît razele ionilor de halogen:

	F	Cl	Br	J
Raza ionică, Å	1,33	1,81	1,96	2,20
Distanța H⟷X, Å	0,92	1,28	1,41	1,62

Aceasta se atribuie pătrunderii protonului prin învelișul electronic exterior în interiorul ionului negativ de halogen. Ca urmare, molecula hidracidului capătă o structură asemănătoare atomilor gazelor rare. (Însă, spre deosebire de atomii gazelor rare, moleculele hidracizilor halogenați au momente electrice destul de mari.) Din valorile momentelor electrice s-a dedus că legătura covalentă H—X are și un caracter parțial ionic, și anume: la HF este 43% ionică, la HCl 17%, la HBr 12% și la HJ 5%.

Halogenurile. Halogenurile sînt combinațiile binare ale halogenilor cu alte elemente. Deși halogenurile sînt foarte variate, se obișnuiește clasificarea lor în: *halogenuri ionice (saline)* și *halogenuri covalente (acide).*

Halogenurile ionice sînt reprezentate caracteristic prin halogenurile metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase. În stare solidă formează cristale ionice sau semiionice, au puncte de topire și de fierbere înalte și sînt solubile în dizolvanți polari. Legătura metal-halogen este electrovalentă, variind însă în grad cu diferența între electronegativitățile halogenului și metalului.

Ea capătă caracter covalent pe măsură ce cationul este mai mic și are un număr de oxidare mai mare; de asemenea, pe măsură ce halogenul este mai mare și are electronegativitatea mai mică se accentuează caracterul covalent al legăturii metal-halogen. O asemenea accentuare a caracterului covalent se observă de exemplu, la halogenurile KCl, $MgCl_2$, $ScCl_3$ și $TiCl_4$ sau CaF_2, $CaCl_2$, $CaBr_2$ și CaJ_2. Fluorurile metalelor au caracter predominant ionic.

Halogenurile covalente sînt reprezentate prin halogenurile nemetalelor și halogenurile metalelor la care raportul dintre sarcină și dimensiune este mare, cum sînt metalele grele. Ele sînt solubile în dizolvanți nepolari și insolubile în dizolvanți polari, deși de multe ori reacționează cu aceștia. (De exemplu, triclorura de fosfor, PCl_3, hidrolizează cu apa, formînd acid fosforos și acid clorhidric). Caracterul covalent al legăturii este cel mai accentuat la halogenurile nemetalice.

Halogenurile ionice și cele covalente reprezintă cazuri limită de halogenuri, ținînd seamă că majoritatea halogenurilor manifestă proprietăți intermediare.

În afară de halogenurile simple, se cunosc și numeroase *halogenuri complexe,* deoarece ionii de halogen formează cu ușurință compuși de coordinație cu metalele.

Compușii halogenilor între ei. Halogenii pot reacționa și între ei formînd compuși de tipul XX′ (de exemplu: ClF, BrF, BrCl, JCl). De asemenea se cunosc și compuși de tipul XX'_n unde $n = 3,5$ sau 7 (de exemplu: ClF_3, BrF_3, JCl_3; BrF_5, JF_5; JF_7).

Se constată că un atom de halogen se poate combina cu un număr cu atît mai mare de atomi de alt halogen, cu cît diferența dintre razele lor este mai mare.

Compușii halogenilor între ei sînt combinații covalente, cu puncte de topire și fierbere relativ joase; ei sînt foarte reactivi.

FLUORUL, F

Răspîndire în natură. Fluorul se găsește în natură numai în stare combinată: în *fluorină* (fluorura de calciu, CaF_2), în *criolit* (fluorura de sodiu și aluminiu, Na_3AlF_6), în *apatit* [un mineral de compoziția $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(F,Cl)_2$], în unele ape minerale etc.

În cantități mici, fluorul se găsește și în sol, de unde este luat de plante (de aceea, cenușa plantelor conține fluor). Oasele și smalțul dinților conțin cantități mici de fluor sub formă de apatit.

Preparare. Din cauza acțiunii distrugătoare pe care o are fluorul asupra materialelor, prepararea lui întîmpină greutăți tehnice. În general, fluorul se obține prin electroliza unei topituri formate din fluorură de potasiu, KF, și acidul fluorhidric, HF, adică KHF_2, la 250°C. Celula pentru electroliză este confecționată de obicei din nichel, iar electrozii, din grafit.

Proprietăți. Fluorul este un gaz de culoare slab verzuie, cu miros foarte pătrunzător și iritant. În condiții normale se lichefiază la — 188,9°C, trecînd într-un lichid de culoare galben ă deschisă.

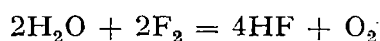
Fluorul este cel mai reactiv dintre elementele cunoscute. El se combină direct cu hidrogenul cu formare de acid fluorhidric. La rece reacția este foarte lentă; ea devine însă rapidă și chiar violentă la temperaturi înalte. De asemenea se combină direct cu bromul, iodul, sulful, fosforul, arsenul, carbonnl, siliciul etc. (cu excepția oxigenului și azotului) și cu aproape toate metalele; reacția se desfășoară în funcție de temperatură și de reactivitatea elementului. Aurul și platina sînt atacate de fluor numai la temperatură înaltă. De asemenea se combină cu unele gaze rare.

Fluorul reacționează cu acidul clorhidric și cu clorurile, punînd în libertate clor:



$$2Cl^- + F_2 = 2F^- + Cl_2$$

Din cauza tendinței de a se combina cu hidrogenul, fluorul îl scoate din substanțele compuse, formînd acid fluorhidric. De aceea, el descompune apa, punînd oxigen în libertate:



$$2H_2O + 2F_2 = 4HF + O_2$$

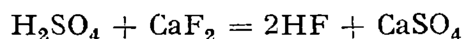
Substanțele organice, ca alcoolul, eterul, benzina, se aprind în contact cu fluorul.

Fluorul produce iritații ale căilor respiratorii și răni pe piele care se vindecă greu.

Întrebuințări. Fluorul a început să aibă importanță industrială. Sub formă de fluoruri metalice este întrebuințat la prepararea de derivați fluorurați ai hidrocarburilor aromatice, care se utilizează ca agenți frigorigeni (*„freoni“*), dizolvanți, lubrifianți etc.

ACIDUL FLUORHIDRIC, HF

Preparare. Acidul fluorhidric se prepară prin tratarea fluorinei, CaF_2, cu acid sulfuric:



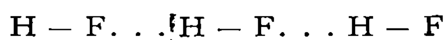
$$H_2SO_4 + CaF_2 = 2HF + CaSO_4$$

În *laborator* se prepară în vase de platină; *industrial*, se obține în cuptoare căptușite cu nichel. Acidul fluorhidric gazos format este întîi separat de picăturile de acid sulfuric și de alte substanțe antrenate, apoi este trecut în turnuri de absorbție construite din plumb și umplute cu cocs, unde stropirea se face cu acid fluorhidric diluat și cu apă. În modul acesta se obține acid fluorhidric în soluție.

La depozitarea și transportul acidului fluorhidric se folosesc, pentru cantități mici, vase de ebonită, de parafină sau din materiale plastice, iar pentru cantități mai mari, vase de plumb sau butoaie de lemn căptușite cu un strat de parafină.

Proprietăți. Acidul fluorhidric este un gaz incolor, care la 19,5°C se lichefiază, trecînd într-un lichid incolor ce fumegă puternic. Se solidifică la —83,1°C.

La temperatura și presiunea obișnuită, moleculele de acid fluorhidric sînt asociate; în afară de $(HF)_2$ s-au identificat molecule $(HF)_6$ pînă la $(HF)_8$. Asocierea se face prin legături de hidrogen:



$$H - F\ldots H - F\ldots H - F$$

Distanța H—F în molecula HF este 0,92 Å, pe cînd distanța F...H corespunzînd legăturii de hidrogen este 1,63 Å.

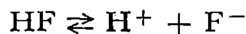
Prin ridicarea temperaturii are loc o desfacere a acestor molecule, astfel încît în stare de vapori sînt prezente și molecule simple de acid fluorhidric.

Acidul fluorhidric este solubil în apă; în soluție este slab disociat (numai 15%), spre deosebire de acidul clorhidric, care este un acid tare:



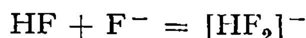
$$2HF + H_2O \rightleftarrows [H_3O]^+ + [HF_2]^-$$

Ionii $[HF_2]^-$ sînt ioni complecși; ei se formează prin adiția ionilor F^- rezultați, în mică măsură, prin disociația:



$$HF \rightleftarrows H^+ + F^-$$

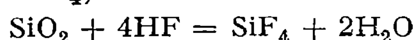
la molecule nedisociate, HF:



$$HF + F^- = [HF_2]^-$$

La temperatura obișnuită, toate metalele sînt atacate de acidul fluorhidric în soluție, cu dezvoltare de hidrogen, cu excepția platinei, aurului și a plumbului, care sînt atacate superficial, reacția continuînd la temperatură înaltă.

Acidul fluorhidric acționează asupra bioxidului de siliciu, formînd tetrafluorura de siliciu, SiF_4, volatilă :



$$SiO_2 + 4HF = SiF_4 + 2H_2O$$

Reacția este caracteristică.

Acidul fluorhidric gazos atacă puternic căile respiratorii, iar în soluție produce pe piele răni dureroase, greu vindecabile.

Întrebuințări. Datorită proprietății acidului fluorhidric de a reacționa cu bioxidul de siliciu și cu silicații, el se întrebuințează la dezagregarea silicaților și la gravarea sticlei. În metalurgia fină folosește pentru îndepărtarea nisipului de pe obiectele de metal turnate în forme de pămînt.

Acidul fluorhidric este folosit și la prepararea fluorurii de aluminiu sau criolitului sintetic (necesar la fabricarea aluminiului), la prepararea fluorurii de zinc, ZnF_2, substanță cu proprietăți antiseptice (întrebuințată uneori la impregnarea lemnului), la fabricarea hîrtiei de filtru cantitative (care nu lasă cenușă după calcinare), la prepararea freonilor necesari aparatelor frigorifice, la fabricarea unor antidăunători necesari în agricultură etc.

Sărurile acidului fluorhidric. *Fluorurile* (sărurile acidului fluorhidric) se dizolvă greu în apă, afară de fluorura de argint, care este ușor solubilă. Cele mai importante fluoruri sînt : fluorura de sodiu, NaF, fluorura de potasiu, KF, fluorura de amoniu, NH_4F. În afară de aceste fluoruri neutre, mai sînt cunoscute și fluoruri acide ca : fluorura acidă de sodiu, $NaHF_2$, fluorura acidă de potasiu, KHF_2 etc.

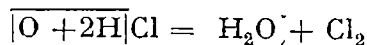
CLORUL, Cl

Răspîndire în natură. Clorul este relativ mult răspîndit în natură (în compoziția litosferei și hidrosferei intră în proporție de 0,19%). Liber se găsește numai ca urme, în gazele emanate de vulcani. Sub formă combinată este însă foarte răspîndit, mai ales sub formă de *sare de bucătărie* (clorură de sodiu, NaCl), *silvină* (clorură de potasiu, KCl), sau *carnalit* (clorură dublă de potasiu și magneziu, $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$), care formează zăcăminte.

Apa mărilor conține aproximativ 3% clorură de sodiu; în mările și lacurile sărate, acest procent este mai ridicat (chiar pînă la 26%).

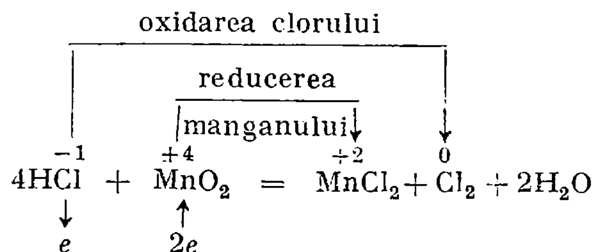
Preparare. Clorul se prepară prin diferite metode.

În *laborator* se poate obține din acid clorhidric prin oxidare :



$$\boxed{O + 2H}Cl = H_2O + Cl_2$$

Drept oxidant se poate folosi bioxidul de mangan (piroluzită) :



$$\overset{-1}{4HCl} + \overset{+4}{MnO_2} = \overset{+2}{MnCl_2} + \overset{0}{Cl_2} + 2H_2O$$

$$\underset{e}{\downarrow} \quad \underset{2e}{\uparrow}$$

Pentru aceasta, în balonul unui dispozitiv de preparare (fig. 126) se introduce o cantitate de bioxid de mangan mărunțit, peste care se toarnă, treptat, acid clorhidric. Reacția are loc la început la temperatura obișnuită după care necesită o ușoară încălzire.

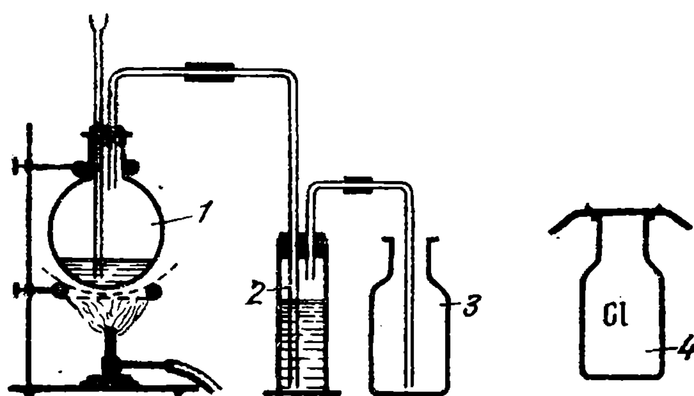
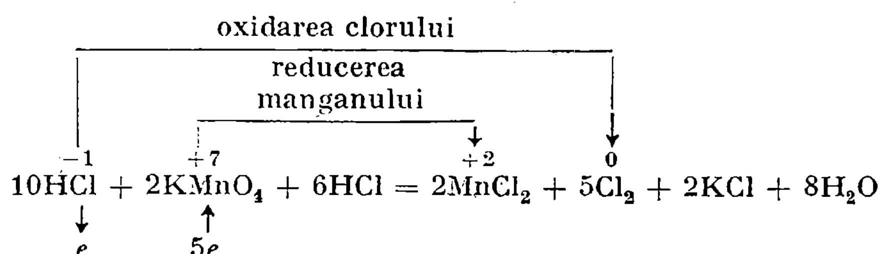


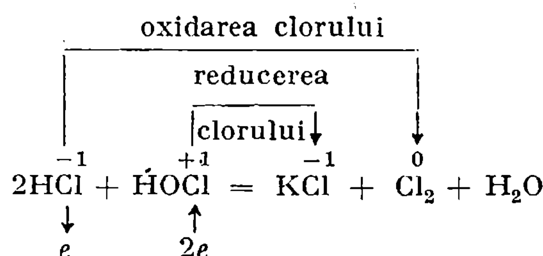
Fig. 126. Dispozitiv pentru prepararea clorului în laborator:
1 – balon de reacție; *2* – vas spălător; *3* – vas pentru colectarea clorului; *4* – păstrarea clorului în vas.

Clorul degajat este barbotat într-un vas spălător cu apă în care se dizolvă parțial formînd apa de clor; restul se culege, prin deplasarea aerului, într-un vas ținut cu gura în sus. După umplere, vasul se acoperă imediat cu o placă.

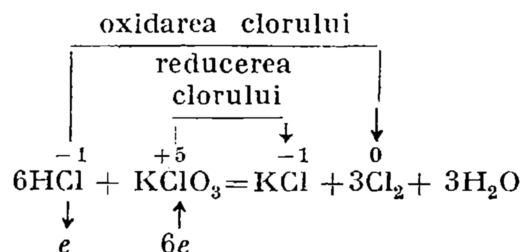
Drept oxidant se mai poate folosi permanganatul de potasiu:



sau hipocloritul de potasiu (de sodiu sau de calciu):



sau cloratul de potasiu:



Uneori, clorul se mai prepară în laborator, în cantități mai mari, folosindu-se drept oxidant clorura de var:



$$4HCl + Ca(ClO)_2 = CaCl_2 + 2Cl_2 + 2H_2O$$

(Pentru preparare se folosește aparatul Kipp.)

Industrial, clorul se obține astăzi de preferință prin electroliza clorurii de sodiu, concomitent cu obținerea hidroxidului de sodiu și hidrogenului (v. „Prepararea hidroxidului de sodiu").

Procedeul de oxidare a acidului clorhidric cu bioxid de mangan (procedeul *Weldon*), cum și procedeul de oxidare cu oxigenul din aer (procedeul *Deacon*) sînt astăzi aproape complet părăsite în industrie, fiind mai neeconomice decît procedeele electrochimice.

Clorul rezultat din fabricație, după purificare și uscare, este trecut în compresoare și lichefiat la 8 at. Pentru transport se încarcă în tuburi de oțel („bombe") sau vagoane cisterne.

Clorul se fabrică la noi în țară pe cale electrolitică la Combinatul chimic Tîrnăveni, la Uzinele chimice Turda, la Combinatul petrochimic de la Borzești, la Combinatul de hîrtie și celuloză Brăila, asigurînd dezvoltarea crescîndă a industriei chimice și petrochimice.

Proprietăți fizice. Clorul este un gaz galben-verzui, cu miros înțepător și sufocant. Este de 2,4 ori mai greu decît aerul; de aceea poate fi cules în vase ținute cu gura în sus.

Clorul este solubil în apă (3,1 vol. clor în 1 vol. apă, la 10°C) formînd *apa de clor*.

Proprietăți chimice. După fluor, clorul este cel mai reactiv element; el se combină direct cu majoritatea elementelor. Nu se combină direct cu azotul, oxigenul și carbonul. Cu foarte multe metale formează cloruri. De exemplu, dacă se încălzește sodiu în curent de clor, are loc o reacție violentă, însoțită de o flacără galbenă, și rezultă clorura de sodiu. Chiar metalele care în stare compactă și la temperatura obișnuită reacționează lent sau aproape de loc cu clorul — ca de exemplu fierul și cuprul — cînd sînt sub formă de pulbere fină sau strunjituri, se combină energic cu el. Astfel, dacă într-un vas umplut cu clor se introduce strunjitură de fier încălzită puternic în prealabil, strunjitura se aprinde, împrăștiindu-se incandescentă ca scîntei. Vasul se umple cu un fum de culoare brună format din particule de clorură ferică, $FeCl_3$.

Practic, clorul nu se combină cu metalele prețioase.

Clorul umed este mult mai reactiv decît cel uscat (în acest caz apa are rol de catalizator). De aceea, clorul, pentru a fi comprimat în cilindri de oțel, sau trecut prin conducte de fier, trebuie, în prealabil, bine uscat.

Clorul are mare afinitate pentru hidrogen; un amestec echimolecular de clor și hidrogen, la temperatura obișnuită și în prezența luminii, reacționează energic cu formare de acid clorhidric.

Clorul se combină cu dezvoltare de căldură și chiar de lumină cu fosforul, arsenul, antimoniul, sulful etc. dînd naștere la clorurile respective.

Clorul introdus în apă, parțial se dizolvă, parțial reacționează cu apa, formînd acid clorhidric, HCl, și acid hipocloros, HClO, care constituie așa-numita *apă de clor*. Aceasta se descompune cu timpul în acid clorhidric și oxigen:



$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows HCl + HClO$$



$$HClO = HCl + O; \quad 2O = O_2$$

astfel încît reacţia între clor şi apă se poate scrie în total :



$$Cl_2 + H_2O = 2HCl + O ; \quad 2O = O_2$$

Reacţia este accelerată de lumină. (De aceea, apa de clor trebuie păstrată în sticle de culoare închisă.) Oxigenul pus în libertate are putere de oxidare cu mult mai mare decît oxigenul în stare moleculară. Lui i se atribuie acţiunea decolorantă şi sterilizantă a apei de clor. Datorită acţiunii oxigenului asupra microbilor patogeni, introducerea clorului în apă este un mijloc de sterilizare.

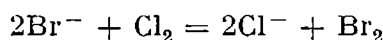
Clorul reacţionează cu hidroxizii alcalini, formînd un amestec de clorură şi hipoclorit, solubili :



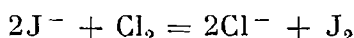
$$2NaOH + Cl_2 = NaCl + NaClO + H_2O$$

Soluţia de hipoclorit obţinută are aceeaşi putere oxidantă ca şi apa de clor.

Clorul poate înlocui bromul şi iodul din combinaţiile lor :

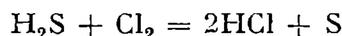


$$2Br^- + Cl_2 = 2Cl^- + Br_2$$



$$2J^- + Cl_2 = 2Cl^- + J_2$$

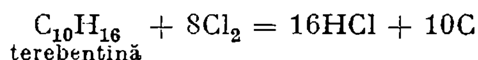
Hidrogenul sulfurat este descompus de clor ; se formează acid clorhidric şi se separă sulf :



$$H_2S + Cl_2 = 2HCl + S$$

Aşa se explică de ce o atmosferă cu hidrogen sulfurat poate fi purificată cu clor.

Din cauza marii afinităţi a clorului pentru hidrogen, unele substanţe organice care conţin hidrogen ard în clor cu formare de acid clorhidric. Astfel, terebentina în contact cu clorul se aprinde şi arde cu flacără fumegîndă, datorită carbonului pus în libertate o dată cu formarea acidului clorhidric :



$$\underset{\text{terebentină}}{C_{10}H_{16}} + 8Cl_2 = 16HCl + 10C$$

Tot aşa, cînd o lumînare aprinsă este introdusă în clor, ea arde mai departe cu flacără fumegîndă. Faptul că în cazul arderii unei lumînări în oxigen se formează bioxid de carbon şi apă, pe cînd în cazul arderii în clor, se formează numai acid clorhidric, iar carbonul rămîne în stare liberă, dovedeşte că tendinţa clorului de a se combina cu carbonul este mai mică decît tendinţa sa de a se combina cu hidrogenul.

Proprietăţi biologice. Clorul este un gaz dăunător sănătăţii. El pătrunde în organism prin căile respiratorii. În contact cu mucoasele organismului se combină cu hidrogenul din apa celulelor punînd în libertate oxigenul, care acţionează, foarte activ, asupra ţesuturilor ; în acelaşi timp se formează acid clorhidric, care atacă şi el organismul. De aceea, prezenţa în aer a unei cantităţi mai mari de 0,0001% clor provoacă tusea, iar o cantitate de 0,01%, intoxicaţii grave. Intoxicatul trebuie ţinut la aer

curat și este necesar să i se facă inhalații cu oxigen sau cu vapori de alcool-eter, după gravitatea intoxicației.

La manipularea unor cantități mari de clor, lucrătorii trebuie să aibă la îndemînă măști izolante cu rezervoare de oxigen.

Întrebuințări. Clorul are foarte multe întrebuințări. El este o importantă materie primă în industria chimică, fiind folosit în special la prepararea acidului clorhidric de sinteză, la obținerea hipocloriților — mai ales a clorurii de var — la prepararea tetraclorurii de titan (substanță cu proprietăți fumigene) etc.

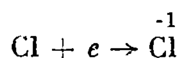
Proprietatea clorului de a se combina ușor cu staniul și greu cu fierul este folosită la recuperarea staniului de pe tabla veche cositorită (cutiile de conserve).

Clorul are rol important și în chimia organică : astfel, prin clorurarea metanului se obțin cloroformul și tetraclorura de carbon ; multe produse folosite în industria coloranților și a materialelor plastice (ca de exemplu policlorura de vinil, cloroprenul) necesită clor pentru prepararea lor.

În timpul primului război mondial (1914—1918), clorul a fost folosit drept gaz de luptă, singur sau în combinații, ca de exemplu : fosgen, iperită, cloropicrină etc. Astăzi, aceste substanțe se folosesc ca antidăunători (contra rozătoarelor care distrug cerealele). Clorul, în combinații cu cuprul, formează substanțe folosite pentru combaterea bolilor produse plantelor de către diferite ciuperci (spori). O serie de derivați clorurați organici cum sînt DDT-ul, hexacloranul etc., sînt folosiți ca fungicide și insecticide. Clorul se utilizează la înălbirea fibrelor textile și a celulozei (pentru fabricarea hîrtiei), la sterilizarea apei de băut și a apelor din bazinele de înot etc.

COMBINAȚIILE CLORULUI

Atomul de clor avînd pe stratul electronic exterior șapte electroni, poate accepta un electron și devine ion monovalent negativ :



$$Cl + e \rightarrow \overset{-1}{Cl}$$

dar poate forma și combinații covalente în care are diferite grade de oxidare :

Număr de oxidare	+7	+5	+4	+1	0	−1
Exemple de combinații	Cl_2O_7 $HClO_4$	$HClO_3$	ClO_2	Cl_2O $HClO$	Cl_2	HCl

COMBINAȚIILE CLORULUI CU HIDROGENUL

ACIDUL CLORHIDRIC, HCl

Răspîndire în natură. Acidul clorhidric este foarte puțin răspîndit în natură ; se găsește doar în cantități minime în gazele emanate de vulcani sau dizolvat în apa rîurilor care vin din regiunile vulcanice.

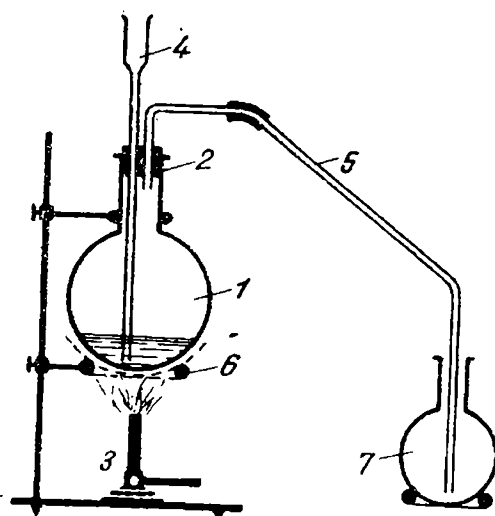


Fig. 127. Dispozitiv pentru prepararea acidului clorhidric în laborator :

1 – balon; *2* – dop; *3* – bec de gaz; *4* – pîlnie; *5* – tub de legătură; *6* – pînză metalică cu azbest; *7* – vas pentru colectarea acidului clorhidric gazos.

În sucul gastric al animalelor și oamenilor se găsesc cantități foarte mici de acid clorhidric (0,30%), care ajută începerea procesului de digestie și apără organismul de unele infecții provocate de bacterii introduse o dată cu alimentele.

Preparare. În *laborator*, acidul clorhidric se obține în mod obișnuit prin acțiunea acidului sulfuric asupra clorurii de sodiu, la încălzire :



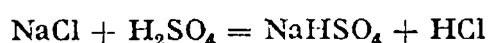
$$NaCl + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HCl$$

Acidul clorhidric fiind gaz, se degajă din amestecul de reacție pe măsură ce se formează, astfel încît reacția se desfășoară de la stînga spre dreapta.

Prepararea acidului clorhidric poate fi efectuată într-un balon (fig. 127), în care se introduce o cantitate de clorură de sodiu măcinată; balonul se închide cu un dop, iar prin pîlnie, se adaugă, cu atenție, acid sulfuric (3 : 2). Balonul se încălzește; se degajă acid clorhidric gazos, care se colectează într-un balon sau vas.

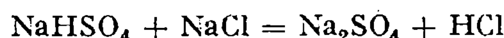
Industrial, acidul clorhidric se prepară după mai multe metode, materia primă fiind fie clorura de sodiu, fie clorul.

a) ***Prepararea acidului clorhidric prin acțiunea acidului sulfuric asupra clorurii de sodiu.*** Procesul are loc în două etape. În prima etapă, la o temperatură de circa 450°C, rezultă sulfat acid de sodiu :



$$NaCl + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HCl$$

care reacționează apoi la o temperatură mai înaltă, de circa 700°C, cu altă cantitate de clorură de sodiu :



$$NaHSO_4 + NaCl = Na_2SO_4 + HCl$$

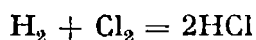
Reacția globală care se produce în cuptor între clorura de sodiu și acidul sulfuric este :



$$2NaCl + H_2SO_4 = 2HCl + Na_2SO_4$$

În afară de acid clorhidric se obține sulfat de sodiu ca subprodus.

b) ***Prepararea acidului clorhidric prin sinteză*** :



$$H_2 + Cl_2 = 2HCl$$

este o metodă care din ce în ce tinde să înlocuiască celelalte procedee întrucît prezintă avantajul că folosește hidrogenul și clorul rezultate concomitent la electroliza clorurii de sodiu.

Reactorul (soba) pentru sinteza acidului clorhidric este format dintr-un tub de cuarț sau de oțel (fig. 128) în care intră două țevi concentrice ce formează arzătorul. Prin una din țevi se introduce clorul și prin cealaltă hidrogenul, ambele gaze fiind sub presiune. Hidrogenul arde în clor cu o flacără foarte caldă (de aproape 2 000°C); acidul clorhidric format trece în coloanele de absorbție. Prin acest procedeu se obține un acid clorhidric foarte pur.

P r e p a r a r e a s o l u ț i e i d e a c i d c l o r h i d r i c. În mod obișnuit, acidul clorhidric se folosește sub formă de soluții concentrate.

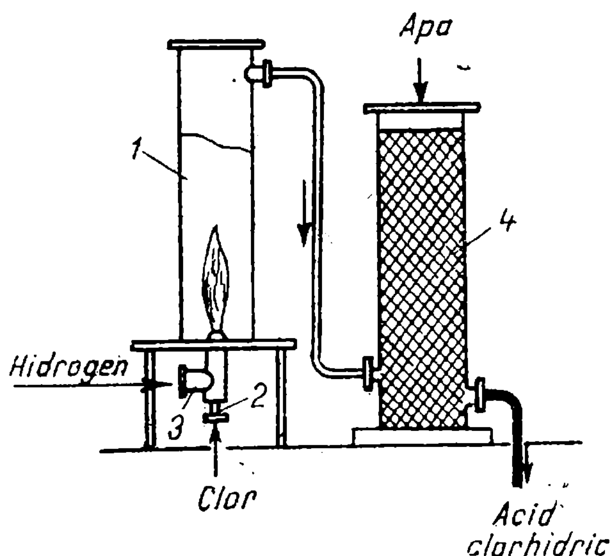


Fig. 128. Schema instalației pentru fabricarea acidului clorhidric prin sinteză:

1 – sobă pentru arderea hidrogenului; 2 – intrarea clorului în cuptor; 3 – intrarea hidrogenului în cuptor; 4 – coloană de absorbție.

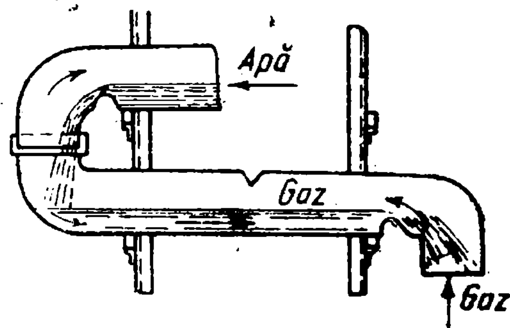


Fig. 129. Tuburi de absorbție în formă de S, din cuarț sau metalice.

Pentru dizolvare se folosesc tuburi de absorbție din cuarț în formă de S, așezate unul deasupra altuia, formînd un turn, în care apa circulă de sus în jos, întîlnind acidul clorhidric gazos în contracurent (fig. 129). Soluția de acid clorhidric are o concentrație uzuală de aproximativ 36% HCl ($d = 1,19$).

Depozitarea și transportul soluției de acid clorhidric se face în damigene de sticlă, în vase de ceramică sau în rezervoare de oțel căptușite cu cauciuc. Acidul clorhidric gazos se comprimă în tuburi de oțel.

La noi în țară, aproape întreaga producție de acid clorhidric se fabrică în instalații de sinteză, cum sînt cele de la Combinatul chimic Tîrnăveni, Uzinele chimice Turda, Combinatul chimic Borzești etc.

Proprietăți fizice. Acidul clorhidric este un gaz incolor, cu miros înțepător. Se lichefiază la –84,9°C și se solidifică la –114,8°C. El este de 1,3 ori mai greu decît aerul, din care cauză poate fi cules în vase ținute cu gura în sus. (Un litru de acid clorhidric gazos cîntărește 1,64 g.) Se poate lichefia cu ușurință.

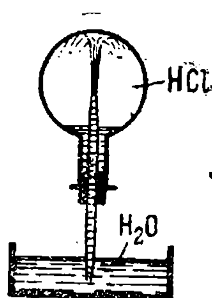


Fig. 130. Solubilitatea acidului clorhidric în apă.

Acidul clorhidric este foarte solubil în apă, cu dezvoltare de căldură; la temperatura obişnuită, un volum de apă dizolvă circa 450 volume acid clorhidric.

Astfel, dacă un balon de sticlă umplut cu acid clorhidric gazos şi astupat cu un dop străbătut de un tub de sticlă (fig. 130) se răstoarnă introducînd tubul de sticlă în apa dintr-un cristalizor (căreia i s-au adăugat cîteva picături de soluţie de turnesol albastru), acidul clorhidric se dizolvă în apă, producînd un vid în interiorul balonului; apa se urcă prin aspiraţie în balon, ţîşnind puternic prin vîrful deschis al tubului. În acelaşi timp culoarea turnesolului se schimbă din albastru în roşu.

În contact cu aerul, acidul clorhidric în soluţie concentrată (sau cel gazos) răspîndeşte o ceaţă formată din picături mici de soluţie de acid clorhidric rezultate prin dizolvarea în vaporii de apă din aer, a acidului clorhidric gazos. De aceea, acidul clorhidric foarte concentrat se mai numeşte şi *acid clorhidric fumans.*

La fierberea unei soluţii saturate de acid clorhidric distilă vapori mai bogaţi în acid decît soluţia; în modul acesta concentraţia lichidului scade, iar punctul de fierbere creşte. La 110°C distilă un acid clorhidric de compoziţie constantă 20,2% HCl. Tot aşa, la fierberea unei soluţii diluate de acid clorhidric distilă vapori mai săraci în acid decît soluţia, pînă cînd concentraţia acesteia creşte, iar la 110°C distilă un acid clorhidric de compoziţie constantă 20,2%. Asemenea soluţii cu punct de fierbere constant se numesc *amestecuri azeotrope.*

Proprietăţi chimice. *Acidul clorhidric gazos* este un compus foarte stabil (se descompune la o temperatură peste 1 800°C). Activitatea lui ca acid este aproape inexistentă; numai la temperaturi înalte poate ataca unele metale. În prezenţă de urme de apă, el reacţionează cu amoniacul şi formează clorura de amoniu:

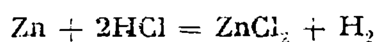


$$NH_3 + HCl = NH_4Cl$$

Astfel, dacă se apropie două vase, unul cu o soluţie concentrată de amoniac şi celălalt cu o soluţie concentrată de acid clorhidric, se observă formarea unui fum alb: sînt particule de clorură de amoniu.

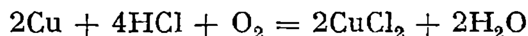
Soluţia de acid clorhidric în apă este un acid tare, proprietate pe care nu o prezintă acidul clorhidric gazos; prin electroliza ei se descompune, în hidrogen şi clor (pe cînd acidul clorhidric, în stare gazoasă sau lichefiat nu este un electrolit). Cu metalele formează cloruri.

Metalele situate înaintea hidrogenului în seria tensiunilor electrochimice înlocuiesc hidrogenul din acidul clorhidric; la unele metale reacţia are loc la temperatura obişnuită, de exemplu în cazul zincului:



$$Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2$$

La alte metale este necesar un aport de căldură. Cuprul reacționează la rece cu acidul clorhidric numai în prezența oxigenului:

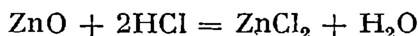


$$2Cu + 4HCl + O_2 = 2CuCl_2 + 2H_2O$$

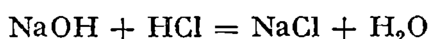
Aurul și platina nu reacționează cu acidul clorhidric.

Deoarece acidul clorhidric în soluție reacționează ușor cu metalele uzuale (Fe, Al, Ni, Sn), el nu poate fi manipulat în vase metalice.

Acidul clorhidric reacționează cu oxizii de metale și cu bazele, formînd o clorură și apă:

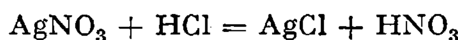


$$ZnO + 2HCl = ZnCl_2 + H_2O$$



$$NaOH + HCl = NaCl + H_2O$$

De asemenea reacționează și cu diferite săruri, formînd cloruri. Astfel, cu azotatul de argint, $AgNO_3$, se obține clorură de argint, un precipitat alb, cu aspect brînzos, care este insolubil în acid azotic:



$$AgNO_3 + HCl = AgCl + HNO_3$$

Reacția fiind caracteristică folosește la identificarea ionului Cl^-

Tot așa este caracteristică reacția între acidul clorhidric și carbonatu de calciu; se produce o efervescență datorită degajării bioxidului de carbon rezultat prin descompunerea acidului carbonic, care este un compus foarte instabil:



$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + H_2CO_3; \quad H_2CO_3 = H_2O + CO_2$$

Întrebuințări. Acidul clorhidric este unul dintre acizii cei mai folosiți atît în industrie, cît și în laborator. Astfel, el este consumat în cantități mari pentru fabricarea diferitelor cloruri anorganice (de exemplu, clorură de amoniu, de fier, de staniu, de zinc, de cupru etc.) și a unor produse organice importante ca: anilina, diferiți coloranți, clorura de vinil (materie primă pentru fabricarea unor materiale plastice), clorura de etil (anestezic cunoscut sub numele de „kelen"), apoi la extragerea gelatinei din oase (acidul clorhidric atacă materia osoasă și astfel rămîne gelatina) etc., la prepararea cărbunelui activ, a pămîntului decolorant, la tăbăcirea și vopsirea pieilor, la colorarea țesăturilor textile etc.

În metalurgie, acidul clorhidric este folosit pentru decapajul (curățirea) foilor de tablă de oțel care urmează să fie galvanizate. Împreună cu zinc se folosește (sub numele de „apă tare") pentru lipit metale.

În laborator, acidul clorhidric se întrebuințează la prepararea clorului, hidrogenului, hidrogenului sulfurat, bioxidului de sulf etc.

Sărurile acidului clorhidric. *Clorurile* (sărurile acidului clorhidric) sînt substanțe solide cristalizate și, în general, solubile în apă. Insolubile sînt clorurile de argint, de mercur, de cupru; foarte puțin solubilă este clorura de plumb.

Cele mai importante cloruri sînt: clorura de sodiu (sarea de bucătărie), NaCl, clorura de potasiu, KCl, clorura de zinc, $ZnCl_2$, și clorura de argint, AgCl.

COMBINAŢIILE CLORULUI CU OXIGENUL

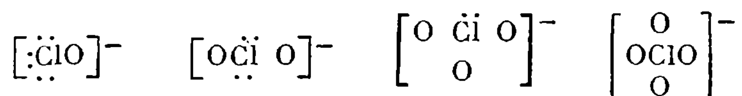
Clorul poate forma următorii oxizi: Cl_2O — monoxidul de clor; ClO_2 — bioxidul de clor; Cl_2O_6 — hexoxidul de clor; Cl_2O_7 — heptoxidul ce clor. Dintre aceştia, monoxidul şi heptoxidul sînt anhidride.

Toţi oxizii clorului sînt explozivi.

Oxoacizii clorului şi sărurile lor au următoarele formule şi denumiri:

$HClO$ — acidul hipocloros	$M^{I}ClO$ — hipocloriţi
$HClO_2$ — acidul cloros	$M^{I}ClO_2$ — cloriţi
$HClO_3$ — acidul cloric	$M^{I}ClO_3$ — cloraţi
$HClO_4$ — acidul percloric	$M^{I}ClO_4$ — percloraţi

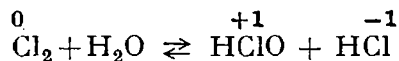
Cercetări cu raze X au arătat că structura ionilor hipoclorit, clorit, clorat şi perclorat este:



Dintre oxoacizi, numai acidul percloric este cunoscut în stare liberă; ceilalţi acizi au fost obţinuţi numai în soluţie. Sărurile lor sînt însă cunoscute în stare cristalină.

Cu cît oxoacizii clorului conţin mai mult oxigen în moleculă, cu atît creşte şi stabilitatea lor; deci, puterea de oxidare descreşte. Tăria acizilor creşte de la acidul hipocloros la acidul percloric.

Acidul hipocloros, HClO. Acidul hipocloros se obţine o dată cu acidul clorhidric prin acţiunea clorului asupra apei (formarea apei de clor). Are loc un proces de oxido-reducere (disproporţionare), întrucît clorul, cînd trece în acid clorhidric, îşi schimbă numărul de oxidare de la zero la -1, iar cînd trece în acid hipocloros îşi schimbă numărul de oxidare de la zero la $+1$:



$$\overset{0}{Cl_2} + H_2O \rightleftarrows H\overset{+1}{Cl}O + H\overset{-1}{Cl}$$

Din cauza acizilor formaţi, soluţia are caracter slab acid; culoarea ei galbenă şi mirosul caracteristic indică, însă, şi prezenţa clorului liber, dovedind prin aceasta că reacţia este reversibilă.

Pentru ca soluţia să nu mai conţină clor liber, echilibrul reacţiei trebuie deplasat spre dreapta. Aceasta se poate realiza prin adăugarea, fie a unei substanţe oxidabile (care să lege oxigenul rezultat prin descompunerea acidului hipocloros ($HClO \rightarrow HCl + O$), fie prin adăugarea unei baze (care să formeze cu cei doi acizi, sărurile respective).

Pentru ca soluţia să conţină însă clor liber, echilibrul reacţiei trebuie deplasat spre stînga, ceea ce se poate realiza prin adăugarea de acid clorhidric.

Acidul hipocloros este foarte nestabil; se descompune sub acţiunea luminii sau căldurii în acid clorhidric şi oxigen. Din această cauză are

mare putere oxidantă şi decolorantă; decolorează turnesolul şi indigoul, pune în libertate iodul din ioduri şi oxidează sărurile de mangan, plumb etc. la săruri cu grad superior de oxidare.

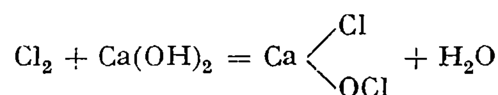
Sărurile acidului hipocloros — *hipocloriţii*, $M^{I}ClO$, — se obţin prin acţiunea clorului asupra hidroxizilor alcalini, la rece :



$$Cl_2 + 2HO^- = ClO^- + Cl^- + H_2O$$

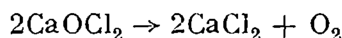
Ei se caracterizează printr-o mare putere oxidantă, din care cauză se folosesc drept decoloranţi. Cei mai importanţi sînt hipocloritul de sodiu şi hipocloritul de potasiu. Aceştia fiind nestabili, se obţin numai sub formă de soluţii.

Clorura de var nu este o substanţă unitară, ci un amestec de diferite săruri de calciu obţinute prin trecerea unui curent de clor peste hidroxid de calciu uscat; componentul principal al clorurii de var este o sare mixtă a acidului hipocloros şi acidului clorhidric :



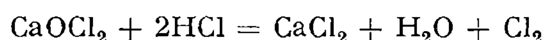
$$Cl_2 + Ca(OH)_2 = Ca\begin{matrix} \diagup Cl \\ \diagdown OCl \end{matrix} + H_2O$$

Aceasta este o pulbere albă cu miros de clor, care în aer umed este descompusă de bioxidul de carbon, cu punerea în libertate a acidului hipocloros. (De aceea, clorura de var are o acţiune puternic oxidantă). Prin încălzire se descompune cu degajare de oxigen :



$$2CaOCl_2 \rightarrow 2CaCl_2 + O_2$$

Prin tratare cu acid clorhidric pune clor în libertate :



$$CaOCl_2 + 2HCl = CaCl_2 + H_2O + Cl_2$$

Cantitatea de clor degajată la tratare cu acid clorhidric („clor activ") este un criteriu de apreciere a calităţii clorurii de var.

Clorura de var se întrebuinţează ca decolorant pentru bumbac, hîrtie, celuloză, ca dezinfectant ieftin pentru apele reziduale, ca insecticid, la clorurarea unor substanţe organice, ca dezinfectant contra iperitei etc.

Acidul cloric, $HClO_3$. Acidul cloric se obţine prin descompunerea acidului hipocloros sau prin tratarea cloratului de bariu cu acid sulfuric. Soluţiile apoase, mai ales cele concentrate, de acid cloric au putere oxidantă. Nu se cunoaşte anhidrida acestui acid.

Sărurile acidului cloric — *cloraţii*, $M^{I}ClO_3$, — se obţin prin descompunerea hipocloriţilor :



$$3ClO^- = ClO_3^- + 2Cl^-$$

respectiv din reacţia între clor şi hidroxizii alcalini, la încălzire :



$$3Cl_2 + 6OH^- = ClO_3^- + 5Cl^- + 3H_2O$$

Sînt substanţe incolore, solubile în apă. La încălzire pun în libertate oxigen. Important este cloratul de potasiu, $KClO_3$.

Acidul percloric, $HClO_4$. Acidul percloric este cel mai stabil dintre oxoacizii clorului. El se poate obține în stare liberă din sărurile lui, prin tratare cu acid sulfuric. Este un lichid incolor care fumegă la aer și este solubil în apă. Prin încălzire se descompune, iar în prezența substanțelor organice explodează puternic. Puterea oxidantă a acidului percloric este mai slabă decît a celorlalți oxoacizi ai clorului. Anhidrida acidului percloric este heptoxidul de clor, Cl_2O_7.

Sărurile acidului percloric — *perclorații*, M^IClO_4,— sînt cei mai stabili compuși oxigenați ai clorului. Se prepară prin electroliza clorurii de potasiu sau de sodiu, la temperaturi înalte, sau prin încălzirea cloraților respectivi la temperaturi peste 400° C :



$$2KClO_3 = KClO_4 + KCl + O_2$$

Percloratul de amoniu, NH_4ClO_4, este folosit în industria explozivilor.

BROMUL, Br

Răspîndire în natură. Ca și clorul, bromul nu se găsește în stare liberă în natură ; se găsește însă sub formă de bromuri (de sodiu, de potasiu și de magneziu) în apa mărilor, alături de cloruri, dar în concentrație mică (0,001 — 0,007 %) ; cantități mari de bromură de magneziu se găsesc în Marea Moartă (4,8 %).

Bromurile însoțesc clorurile și în zăcăminte, aproximativ în aceeași proporție ca și apa mărilor (1 : 3 000). De exemplu, la Stassfurth (R.F.G.) sînt zăcăminte de carnalit care conțin și brom (*brom-carnalit*, $MgBr_2 \cdot KBr \cdot 6H_2O$).

Mici cantități de brom se găsesc în apele sondelor petroliere. Unele plante și animale marine conțin brom în organism.

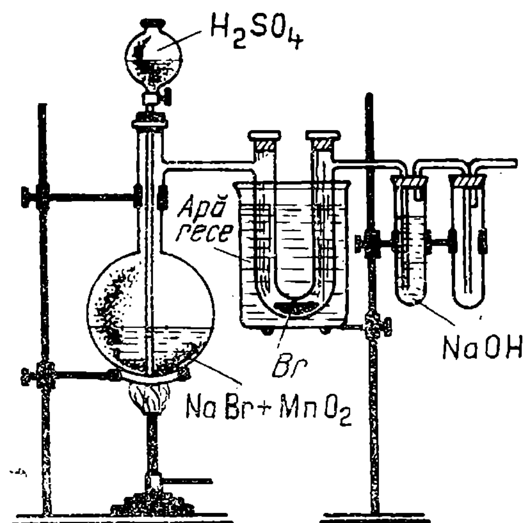
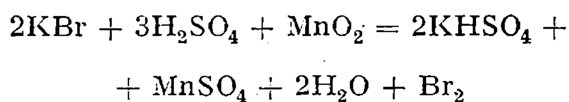


Fig. 131. Prepararea bromului în laborator.

Preparare. În *laborator*, bromul se prepară tratînd o bromură cu acid sulfuric în prezența unui oxidant, de obicei bioxid de mangan :

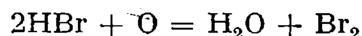


$$2KBr + 3H_2SO_4 + MnO_2 = 2KHSO_4 + $$
$$+ MnSO_4 + 2H_2O + Br_2$$

Pentru aceasta, într-un balon de sticlă (fig. 131), se introduce bromură de potasiu (sau de sodiu) și bioxid de mangan, iar prin pîlnie se toarnă acid sulfuric (2 : 1). Balonul se încălzește; vaporii de brom rezultați trec într-un tub în formă de U, răcit cu apă și gheață, în care se condensează. (Vaporii necondensați sînt opriți

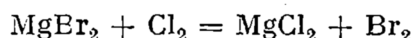
de soluţia de hidroxid de sodiu, într-o eprubetă legată cu tubul în formă de U.)

În principiu, reacţia constă în oxidarea acidului bromhidric la brom :



$$2HBr + O = H_2O + Br_2$$

Prepararea *industrială* a bromului se bazează pe proprietatea pe care o are clorul de a înlocui bromul din compuşii săi. În acest scop, în apele rămase de la extracţia sărurilor minereurilor care conţin bromuri (ape mame) se introduce un curent de clor :



$$MgBr_2 + Cl_2 = MgCl_2 + Br_2$$

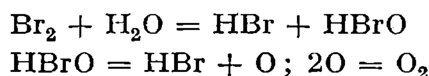
Operaţia se face în coloane în care circulă clorul gazos în contracurent cu apele ce conţin brom. Bromul gazos obţinut este apoi condensat în răcitoare.

În unele ţări, bromul se extrage din apa mării, prin tratarea cu clor, în vederea înlocuirii bromului din bromura de magneziu.

Bromul (ca şi iodul) se mai poate extrage şi din apele sondelor petroliere supuse, de asemenea, acţiunii clorului.

Proprietăţi. Bromul este singurul nemetal lichid în condiţii obişnuite. Are culoarea roşie-brună. Din cauza punctului de fierbere foarte scăzut (58,8° C), la temperatura normală bromul emite vapori de culoare brună-roşiatică. Prin solidificare (la —7,3° C) trece într-o masă cristalină cu un slab luciu metalic.

Bromul se dizolvă puţin în apă (3,55 g în 100 g apă, la 20° C) formînd *apa de brom*, care este un oxidant mai slab decît apa de clor :



$$Br_2 + H_2O = HBr + HBrO$$
$$HBrO = HBr + O;\ 2O = O_2$$

Mai bine se dizolvă în dizolvanţi organici (sulfură de carbon, benzen, cloroform, tetraclorură de carbon etc.). De aceea poate fi extras dintr-o soluţie diluată, folosind dizolvanţi organici.

Bromul fiind mai puţin reactiv decît clorul poate fi înlocuit de clor din combinaţiile sale cu hidrogenul şi cu metalele :



$$2Br^- + Cl_2 = 2Cl^- + Br_2$$

Astfel, dacă la o soluţie de bromură de potasiu se adaugă apă de clor şi se agită, soluţia incoloră se colorează în galben-brun din cauza dizolvării în apă a bromului pus în libertate de către clor. Dacă în continuare se adaugă cloroform şi se agită, după repaus se observă separarea a două straturi : un strat inferior de cloroform, colorat în brun de către bromul extras din soluţia apoasă, şi deasupra un strat de lichid incolor—soluţia de clorură de potasiu.

Reacţia serveşte la identificarea bromului.

Bromul reacţionează cu hidrogenul la încălzire, în prezenţă de catalizatori, formînd acidul bromhidric, HBr. El se poate combina direct şi cu nemetalele (excepţie fac oxigenul, azotul şi carbonul), de cele mai multe ori foarte energic. De asemenea se combină direct cu metalele formînd bromuri. Platina nu este atacată de brom.

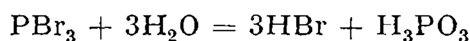
Bromul distruge substanțele organice; de aceea, sticlele care conțin brom nu se închid cu dopuri de cauciuc sau de plută.

Bromul are un miros iritant și o acțiune dăunătoare asupra mucoaselor organelor respiratorii; chiar în concentrație foarte mică atacă pielea provocînd răni dureroase.

Întrebuințări. Bromul folosește la prepararea unor compuși organici: coloranți, gaze lacrimogene (de exemplu, bromacetona) etc. Fiind oxidant are întrebuințări ca antiseptic și dezinfectant.

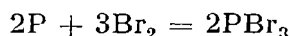
ACIDUL BROMHIDRIC, HBr

Preparare. Acidul bromhidric se poate prepara prin acțiunea acidului sulfuric asupra unei bromuri. Deoarece acidul bromhidric format este însă oxidat ușor de acidul sulfuric concentrat, pentru obținerea lui în stare pură se preferă metoda prin hidroliza tribromurii de fosfor (cînd rezultă și acid fosforos, H_3PO_3):



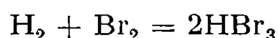
$$PBr_3 + 3H_2O = 3HBr + H_3PO_3$$

Tribromura de fosfor se prepară la rîndul ei din fosfor roșu și brom:



$$2P + 3Br_2 = 2PBr_3$$

Acidul bromhidric mai poate fi obținut prin sinteză, trecînd vapori de brom și hidrogen, la 200—300° C, printr-un tub, peste o sîrmă de platină sau peste cărbune activ:

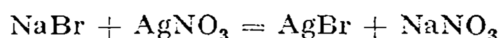


$$H_2 + Br_2 = 2HBr_3$$

Proprietăți. Acidul bromhidric este un gaz incolor, cu miros înecăcios și foarte solubil în apă (1 vol. H_2O dizolvă 600 vol. acid bromhidric, la 0°C). În stare de gaz nu are proprietăți acide; soluția lui în apă este însă puternic acidă. Cu unele metale sau cu oxizi sau hidroxizi de metale dă reacții similare acidului clorhidric.

Întrebuințări. Acidul bromhidric este folosit la prepararea unor bromuri, coloranți organici etc.

Sărurile acidului bromhidric. *Bromurile* (sărurile acidului bromhidric) se aseamănă mult cu clorurile. Toate sînt solubile în apă, afară de bromura de argint, bromura de mercur și bromura de plumb. Bromurile solubile reacționează cu azotatul de argint, formînd bromură de argint:



$$NaBr + AgNO_3 = AgBr + NaNO_3$$

un precipitat brînzos, de culoare gălbuie. (Reacția folosește la identificarea ionului Br^-.) Fiind foarte sensibilă la acțiunea luminii, bromura de argint este întrebuințată în fotografie.

Importante sînt, de asemenea, bromura de sodiu și bromura de potasiu, folosite în medicină drept somnifere.

IODUL, J

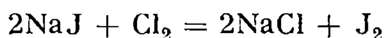
Răspîndire în natură. Iodul este foarte răspîndit în natură, dar se găsește în cantități atît de mici în scoarța pămîntului, încît extragerea lui este anevoioasă. Sub formă de iodați însoțește azotatul de potasiu sau azotatul de sodiu, chiar pînă la proporția de 1%; sub formă de ioduri însoțește, de obicei, clorurile și bromurile, însă în concentrație mult mai mică decît acestea. Cantități mari de iod se găsesc în apa mărilor, deși concentrația este numai 2—3 mg J/l. Cum algele marine extrag iodul din apa de mare, cenușa lor conține iod (sub formă de iodură de potasiu în concentrație pînă la 0,4%). Apele sondelor petroliere conțin 25—60g J/m^3. Unele ape minerale conțin de asemenea iod.

Și unele organe animale, ca de exemplu glanda tiroidă și ficatul unor pești conțin iod. (Prezența iodului în glanda tiroidă are un rol important în funcționarea normală a organismului, astfel încît un exces sau o lipsă de iod în organism este cauza unor grave tulburări.)

Preparare. În *laborator* iodul se poate prepara prin acțiunea acidului sulfuric asupra unei ioduri, în prezență de bioxid de mangan :


$$2NaJ + MnO_2 + 3H_2SO_4 = MnSO_4 + 2NaHSO_4 + 2H_2O + J_2$$

sau prin tratarea unor ioduri cu clor :


$$2NaJ + Cl_2 = 2NaCl + J_2$$

Industrial, iodul se poate extrage din cenușa algelor marine, unde se găsește sub formă de ioduri. Obținerea iodului din ioduri se face apoi prin electroliză sau prin încălzire cu bioxid de mangan și acid sulfuric.

Iodul se extrage uneori din apele sondelor petroliere prin tratarea apei de sondă cu un azotit (de sodiu sau de potasiu), în prezența acidului sulfuric. Iodul este adsorbit de cărbune activ, din care apoi se extrage.

Cantități mari de iod se obțin din apele mame rămase de la extragerea azotatului de sodiu, unde se găsește sub formă de iodat de sodiu, $NaJO_3$.

Proprietăți. Iodul este o substanță solidă, cristalizată în sistemul rombic, de culoare violetă-cenușie și cu aspect metalic. Are un miros caracteristic. Încălzit în condiții normale trece direct în stare de vapori, adică *sublimează*. Deși punctul de fierbere al iodului este de 184° C, el are presiune de vapori mare chiar la temperatura camerei. De aceea, pe partea de sus a pereților vasului în care se păstrează, cu timpul se depun cristale de iod.

Iodul este foarte puțin solubil în apă (0,029 g în 100 g apă, la 20° C) dînd o soluție de culoare galbenă-brună. Pentru a înlesni solubilizarea iodului, se adaugă în apă o cantitate mică de iodură de potasiu (sau iodură de sodiu); se formează o soluție de iod-iodură de potasiu, în care iodul are toate proprietățile iodului în stare liberă.

Soluția de iod-iodură de potasiu conține complexul KJ_3, ionul J_3^- comportîndu-se ca un amestec al moleculei de J_2 și ionului monovalent J^- .

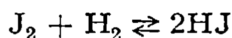
Iodul se dizolvă bine în dizolvanți organici, ca: sulfură de carbon, cloroform, tetraclorură de carbon (soluțiile au o culoare violetă), alcool, eter, acetonă (soluțiile au o culoare brună) etc. Cu ajutorul acestor dizolvanți se poate extrage iodul din soluțiile lui apoase. Astfel, dacă într-o eprubetă se amestecă cu cloroform o cantitate de soluție apoasă de iod proaspăt preparată și se agită puternic, după un timp se separă două straturi: un strat inferior de cloroform, colorat în violet de către iodul extras din soluția apoasă și deasupra stratul apos, decolorat.

Diferitele culori date de iod, în diferiți dizolvanți organici, par să fie datorite diferenței între forțele de atracție care există între moleculele de iod și dizolvanți. Colorațiile violete se atribuie dizolvării iodului în dizolvanții respectivi; colorațiile brune sînt atribuite formării unor combinații moleculare între iod și moleculele dizolvantului.

Iodul colorează pielea și hîrtia în galben; el atacă pluta, din care cauză trebuie păstrat în vase cu dop de sticlă șlefuit.

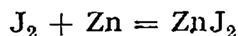
Proprietatea caracteristică a iodului este colorarea în albastru intens a unei soluții reci de amidon. (Culoarea albastră dispare prin încălzire la circa 100 °C, dar reapare prin răcire.) Dacă în loc de soluție de iod se folosește o soluție de iodură de potasiu, proaspăt preparată, nu se observă apariția culorii albastre. Aceasta dovedește că colorația este dată de iodul liber și nu de iodul din combinații. Reacția cu amidonul folosește la identificarea iodului.

Iodul este mai puțin reactiv decît clorul și bromul. El se combină mai greu cu hidrogenul (numai prin încălzire);



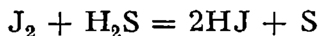
$$J_2 + H_2 \rightleftarrows 2HJ$$

Se combină direct cu sulful și fosforul, cum și cu majoritatea metalelor. Astfel, dacă în apă se amestecă pulbere de zinc cu cristale de iod, soluția obținută este incoloră; se formează iodură de zinc, incoloră, care este solubilă în apă:



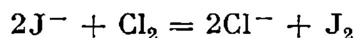
$$J_2 + Zn = ZnJ_2$$

Iodul nu se combină direct cu oxigenul. El oxidează hidrogenul sulfurat pînă la sulf:

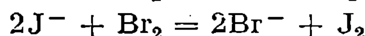


$$J_2 + H_2S = 2HJ + S$$

Clorul și bromul scot iodul din combinațiile lui:



$$2J^- + Cl_2 = 2Cl^- + J_2$$



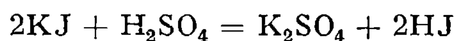
$$2J^- + Br_2 = 2Br^- + J_2$$

Vaporii de iod sînt toxici și produc inflamații puternice ale mucoaselor nazale și ale ochilor.

Întrebuințări. Iodul este folosit în industria chimică organică pentru prepararea unor coloranți (cum sînt cei de ftaleină), la prepararea iodoformului, a tincturii de iod (un dezinfectant foarte mult întrebuințat) etc.). De asemenea se folosește pentru prepararea unor săruri necesare în tehnica fotografică, la fabricarea unor săpunuri medicinale, medicamente etc. Consumat în cantități mari este toxic.

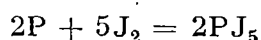
ACIDUL IODHIDRIC, HJ

Preparare. Acidul iodhidric se poate prepara prin reacţia între acidul sulfuric şi iodura de potasiu sau de sodiu:



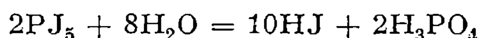
$$2KJ + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2HJ$$

Deoarece în timpul reacţiei se pune însă în libertate şi o mare cantitate de iod (prin oxidarea acidului iodhidric de către acidul sulfuric) pentru obţinerea acidului iodhidric pur se preferă hidroliza pentaiodurii de fosfor. Aceasta rezultă ca produs intermediar prin acţiunea iodului asupra fosforului roşu, în prezenţa apei:



$$2P + 5J_2 = 2PJ_5$$

Ea reacţionează imediat cu apa, formînd acid iodhidric şi acid fosforic:



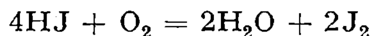
$$2PJ_5 + 8H_2O = 10HJ + 2H_3PO_4$$

Acidul iodhidric poate fi obţinut şi din componente prin sinteză, în prezenţa platinei. Randamentul acestei reacţii nu este însă satisfăcător, deoarece acidul iodhidric format se descompune parţial.

Proprietăţi. Acidul iodhidric este un gaz incolor, cu miros care aminteşte mirosul acizilor bromhidric şi clorhidric. El fumegă în aer. În apă se dizolvă foarte bine (1 vol. apă dizolvă 425 vol. acid iodhidric, la 10°C); soluţia apoasă are o reacţie puternic acidă.

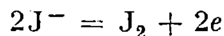
Acidul iodhidric gazos în soluţie este stabil la temperatura obişnuită; prin încălzire însă începe să se descompună. Cînd este amestecat cu brom sau clor se formează acid clorhidric sau acid bromhidric şi iodul este pus în libertate.

În soluţie este oxidat de oxidanţi puternici pînă la iod. Astfel, dacă se adaugă bioxid de mangan într-o soluţie de acid iodhidric, pe pereţii vasului se depune iod sub formă de cristale. Aceeaşi acţiune o are oxigenul atmosferic, însă în măsură mai slabă:



$$4HJ + O_2 = 2H_2O + 2J_2$$

Din cauza uşurinţei cu care cedează electroni, acidul iodhidric este un reducător puternic:

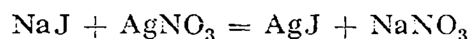


$$2J^- = J_2 + 2e$$

Acidul iodhidric reacţionează cu unele metale, de exemplu cu zincul şi magneziul; se formează iodura respectivă şi hidrogenul este pus în libertate. În acelaşi mod reacţionează cu unii oxizi şi hidroxizi, cu formare de iodură şi apă.

Întrebuinţări. Acidul iodhidric are puţine întrebuinţări. Soluţia concentrată de acid iodhidric este folosită la fabricarea unor coloranţi şi în cosmetică.

Sărurile acidului iodhidric. *Iodurile* (sărurile acidului iodhidric) se aseamănă cu clorurile şi bromurile; ele sînt însă mai puţin stabile şi mai puţin solubile decît acestea. Iodurile solubile reacţionează cu azotatul de argint, formînd un precipitat galben de iodură de argint:



$$NaJ + AgNO_3 = AgJ + NaNO_3$$

Iodurile metalelor grele sînt în general colorate (iodura de mercur este roşie, iodura de plumb este galbenă etc.).

Cele mai importante ioduri sînt iodura de sodiu, NaJ, şi iodura de potasiu, KJ, folosite în medicină.

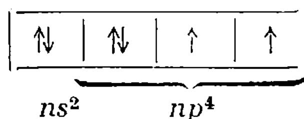
24

GRUPA A VI-A PRINCIPALĂ A SISTEMULUI PERIODIC

CARACTERIZAREA GRUPEI

Grupa a VI-a principală a sistemului periodic cuprinde elementele *oxigen*, O, *sulf*, S, *seleniu*, Se, *telur*, Te şi elementul radioactiv *poloniu*, Po.

Atomii acestor elemente au stratul electronic exterior format din şase electroni :



de aceea pot accepta doi electroni şi iau configuraţia electronică a gazului rar cel mai apropiat în sistem.

Cu elemente puternic electropozitive pot forma combinaţii ionice în care elementele grupei a VI-a principale sînt întotdeauna *bivalent negative*, iar în soluţii pot avea rol de *anion* :



$$X^0 + 2e = X^-$$

Atomii elementelor grupei a VI-a principale îşi pot completa octetul lor electronic şi prin formarea a două *legături covalente* ; de exemplu, în combinaţiile cu hidrogenul: H_2O, H_2S etc.

La formarea acestor covalenţe intervin cei doi electroni *p* necuplaţi din stratul electronic exterior.

Cu excepţia oxigenului, atomii elementelor grupei a VI-a principale pot avea şi numere superioare de oxidare, manifestînd drept covalenţă maximă, valenţa şase (corespunzător numărului grupei).

Comportarea deosebită a oxigenului este datorită faptului că electronii lui sînt legaţi foarte puternic (ceea ce se explică prin sarcina nucleară efectivă foarte mare faţă de o rază atomică relativ mică). Din cauza potenţialului de ionizare foarte mare a oxigenului, nici un atom

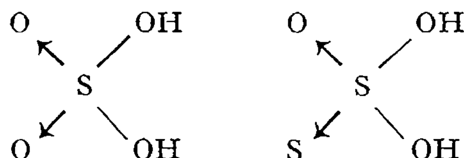
de alt element nu poate să-i smulgă electroni din învelişul exterior. Ca urmare, *în combinaţii, oxigenul constituie totdeauna componentul negativ.*

Nici în combinaţii covalente, oxigenul nu poate manifesta grade de oxidare mai mari decît doi, întrucît stratul electronic cu număr cuantic $n = 2$, în care se găsesc cei şase electroni exteriori, nu cuprinde decît patru orbitali, care pot fi ocupaţi de opt electroni, ceea ce se realizează prin formarea a două covalenţe. La omologii oxigenului însă, stratul în care se găsesc electronii exteriori, avînd un număr cuantic mai mare de $n = 2$, cuprinde şi orbitali *d*. Dar, pentru ca omologii oxigenului să manifeste mai mult de două covalenţe, trebuie ca o parte din electronii stratului exterior să fie promovaţi în orbitali *d* din acelaşi strat. De aceea combinaţiile în care elementele manifestă covalenţe superioare derivă de la stări activate ale atomilor şi nu de la stările fundamentale.

Atomii de sulf, seleniu, telur pot forma şi combinaţii în care sînt legaţi coordinativ, avînd *rol de donori* de electroni.

Perechile de electroni neparticipanţi care pot forma legături coordinative sînt perechea de electroni *p* şi perechea de electroni *s* din stratul electronic exterior (uneori, şi electronii *d*).

Datorită faptului că în stratul electronic exterior au şase electroni, atomii elementelor grupei a VI-a principale pot avea rol şi de *acceptori de electroni.* Această proprietate se manifestă mai ales la oxigen, care formează un număr mare de oxoacizi. Sulful poate înlocui oxigenul în mulţi din aceşti oxoacizi, formînd *tioacizi*, în care de asemenea are rol de acceptor de electroni. Se pot da ca exemplu acidul sulfuric şi acidul tiosulfuric:



Proprietăţile fizice ale elementelor grupei a VI-a principale sînt arătate în tabela 33.

Molecula oxigenului este biatomică, pe cînd celelalte elemente au molecule biatomice numai la temperaturi destul de înalte (cînd sînt în stare

Tabela 33

Caracteristicile elementelor din grupa a VI-a principală a sistemului periodic

Caracteristici	Oxigen O	Sulf S	Seleniu Se	Telur Te
Numărul atomic	8	16	34	52
Configuraţia electronică exterioară	$2s^22p^4$	$3s^23p^4$	$4s^24p^4$	$5s^25p^4$
Masa atomică	15,999	32,064	78,96	127,60
Densitatea, (s) g/cm³	1,27	2,06	4,82	6,25
Punctul de topire, °C	−218,9	118,95	220,2	452,0
Punctul de fierbere, °C	−182,9	444,60	688	1390
Potenţialul de ionizare, eV	13,614	10,367	9,750	9,01
Afinitatea pentru electron, eV	−7,28	−3,44	−4,21	—
Electronegativitatea (Pauling)	3,5	2,5	2,4	2,1
Raza de covalenţă, Å	0,74	1,04	1,17	1,37
Raza ionică (pt. X^{2-}), Å	1,40	1,84	1,98	2,21

de vapori). În stare solidă, moleculele acestor elemente pot cuprinde pînă la opt atomi.

Toate elementele există în mai multe modificații alotropice.

Prin faptul că atomii acestor elemente pot accepta electroni, ei au caracter electronegativ. Cu creșterea numărului atomic, acest caracter slăbește. Cel mai puternic se manifestă caracterul electronegativ la oxigen și la sulf; seleniul și telurul fac trecerea spre metale. Astfel, seleniul, pe lîngă modificația alotropică obișnuită, are și una metalică, iar modificația alotropică obișnuită a telurului este cea metalică; de asemenea pot forma unele săruri în care au rol de component electropozitiv (de exemplu $TeSO_4$). Poloniul, ultimul element din grupă, are caracter metalic mai pronunțat (în soluție apoasă poate apare sub formă de ioni pozitivi).

Cu hidrogenul, elementele grupei a VI-a principale formează combinații de tipul H_2X, în care manifestă covalența normală a grupei. Pe cînd apa este neutră, hidrurile celorlalte elemente sînt însă acizi slabi.

Intensificarea caracterului acid al combinațiilor H_2X se datorește, după teoria lui Kossel, creșterii razei ionului negativ; protonul se desprinde cu atît mai ușor cu cît raza ionică este mai mare (deci ecranarea datorită straturilor electronice este mai mare).

Cu oxigenul, elementele acestei grupe formează oxizi de tipul XO_2 și XO_3. Acești oxizi sînt anhidride acide.

OXIGENUL, O

Răspîndirea în natură. Oxigenul este unul dintre cele mai răspîndite elemente în natură. El formează jumătate din scoarța pămîntului (inclusiv atmosfera).

În stare liberă, oxigenul se găsește în aerul atmosferic, constituind a cincea parte din acesta (20,9% în volume, respectiv 23% în masă); în straturile superioare ale atmosferei (peste 60 km înălțime) acest procent este mai scăzut.

Cea mai mare cantitate de oxigen din natură se găsește însă sub formă de combinații: astfel, numai în apă, el se găsește în proporție de 88,81% (în masă). De asemenea, majoritatea mineralelor conțin oxigen în compoziția lor.

În natură există un continuu consum de oxigen, datorită proceselor de respirație animală, putrefacțiilor și, mai ales, industriilor care consumă cantități enorme de aer pentru combustie. Aceasta ar trebui să ducă la o permanentă scădere a procentului de oxigen din aer și la o creștere a conținutului de bioxid de carbon. Pierderea este însă compensată prin punerea în libertate a oxigenului din bioxid de carbon, în urma procesului de asimilație clorofiliană a plantelor, sub acțiunea luminii solare. Prin aceasta se menține un circuit al oxigenului în natură.

Preparare. Oxigenul se obține din substanțe care îl conțin și îl cedează ușor.

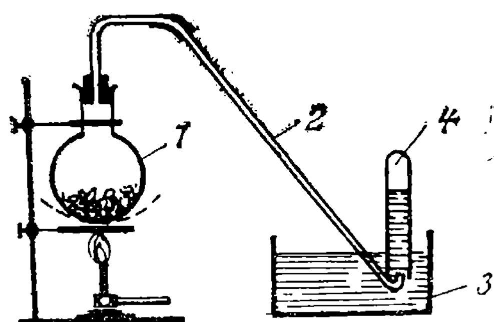
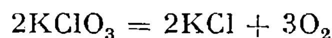
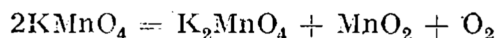


Fig. 132. Dispozitiv pentru prepararea oxigenului în laborator : *1* – balon cu amestec de clorat de potasiu și bioxid de mangan ; *2* – tub de culegere ; *3* – cristalizor cu apă ; *4* – eprubetă pentru colectarea oxigenului.

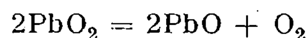
În *laborator*, oxigenul se obține din clorat de potasiu, permanganat de potasiu, bioxid de plumb, oxid roșu de mercur etc. prin descompunere termică



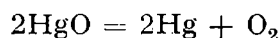
$$2KClO_3 = 2KCl + 3O_2$$



$$2KMnO_4 = K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2$$



$$2PbO_2 = 2PbO + O_2$$



$$2HgO = 2Hg + O_2$$

Aceste descompuneri au loc la temperaturi destul de înalte ; de aceea se adaugă catalizatori. De exemplu, descompunerea cloratului de potasiu, care în mod obișnuit are loc la temperatură de circa 370°C, în prezența bioxidului de mangan se produce la aproape 280°C.

Pentru prepararea unor cantități mai mari de oxigen, în laborator se încălzește un amestec de clorat de potasiu și bioxid de mangan într-un balon de sticlă prevăzut cu un tub de culegere (fig. 132).

Industrial, oxigenul se obține prin două metode :

a) *Distilarea fracționată a aerului lichid* (*procedeul Linde*). În mod curent, oxigenul se obține din aer, care, fiind un amestec de diferite gaze, poate fi separat în componente pe baza diferenței dintre punctele de fierbere ale gazelor componente. În acest scop, aerul este lichefiat la temperatură joasă, apoi supus unei distilări fracționate. Întîi distilă azotul, care are punctul de fierbere de —195,8°C și apoi oxigenul, al cărui punct de fierbere este —182,96°C.

Asemănător este procedeul lichefierii fracționate a aerului (*procedeul Claude*).

b) *Electroliza apei*. Oxigenul se poate prepara o dată cu hidrogenul prin electroliza apei.

Oxigenul obținut prin oricare dintre metodele tehnice este comprimat la 150 at în tuburi de oțel, pentru a fi dat în consum.

Proprietăți fizice. Oxigenul este un gaz fără miros și fără gust. În strat subțire este incolor ; în strat mai gros apare albăstrui. Este de 1,1 ori mai greu decît aerul. Oxigenul se dizolvă în apă, deși în cantitate mică (la 20°C se dizolvă 3,11% în volume), făcînd astfel posibilă viața animalelor din apă. Prin lichefiere, oxigenul trece într-un lichid de culoare albastră, care prin solidificare se transformă într-o masă cu aspect de zăpadă albăstruie.

Structura moleculei de oxigen. În condiții obișnuite, molecula oxigenului este biatomică ; ea este foarte stabilă.

Unele comportări ale oxigenului arată că formula O = O, atribuită moleculei lui, nu corespunde întru totul. De aceia, L.Pauling admite că atomii de oxigen sînt uniți în moleculă prin trei legături, și anume o covalență simplă și două legături formate din cîte trei electroni (legă-

turi trielectronice), ceea ce se reprezintă prin formula :O $\equiv$ O: (liniuța reprezentînd covalența).

Proprietăți chimice. Oxigenul este foarte reactiv. După fluor este elementul cel mai electronegativ. Se combină cu cele mai multe elemente, formînd oxizi, reacții însoțite totdeauna de degajare de căldură și chiar de lumină ; ele se desfășoară diferit după natura elementului respectiv și după condițiile de reacție. Astfel, sodiul, la rece, se oxidează imperceptibil ; la temperatură ridicată, reacția se desfășoară însă energic și rezultă peroxidul de sodiu, Na_2O_2. Magneziul, după ce este aprins, arde cu lumină puternică albă și formează oxidul de magneziu, MgO. Aluminiul, ca și fierul, necesită o temperatură mult mai înaltă pentru a putea arde în oxigen ; rezultă oxidul de aluminu, Al_2O_3, respectiv oxidul de fier, Fe_3O_4. Metalele prețioase (aurul, platina) nu se combină direct cu oxigenul. (Oxizii lor se obțin pe cale indirectă.)

Pentru demonstrarea reactivității oxigenului cu metale se umplu cu oxigen două vase de sticlă prevăzute cu cîte o placă de închidere de care sînt fixate, la una o spirală de sîrmă de magneziu, iar la cealaltă, o spirală de sîrmă de fier. La capătul spiralelor sînt fixate bucățele de iască ce sînt aprinse și introduse în vasele cu oxigen ; sîrma de magneziu arde cu flacără orbitoare, pe cînd sîrma de fier arde fără flacără, dar răspîndind scîntei.

Și nemetalele reacționează diferit cu oxigenul. Astfel, fosforul alb se aprinde la ușoară încălzire și trece în pentoxid de fosfor, P_2O_5. Sulful trebuie în prealabil aprins pentru ca să se desfășoare arderea lui în oxigen ; se formează bioxid de sulf, SO_2. Carbonul arde în oxigen numai după ce a fost puternic încălzit ; se produce bioxid de carbon, CO_2.

Pentru demonstrație, în trei vase umplute cu oxigen se introduc, fixate la capătul unor sîrme groase : 1) un creuzet cu o bucățică mică de fosfor alb aprins (prin atingere cu o sîrmă fierbinte) ; 2) un creuzet cu o bucățică de sulf aprins ; 3) o bucățică de cărbune încălzit pînă la roșu în flacăra unui bec. Fosforul arde cu flacără vie, iar vasul respectiv se umple cu un fum alb de pentoxid de fosfor ; sulful arde cu flacără albăstruie, iar vasul respectiv se umple cu un fum alb cu miros înțepător de bioxid de sulf (identificat prin puterea lui reducătoare : decolorarea unei hîrtii îmbibate cu o soluție diluată de permanganat de potasiu) ; cărbunele arde cu lumină puternică, iar vasul se umple cu bioxid de carbon (identificat după formarea precipitatului insolubil de carbonat de calciu, $CaCO_3$, rezultat la introducerea în vas a unei soluții de hidroxid de calciu).

Unii oxizi inferiori se pot combina cu oxigenul trecînd într-un grad superior de oxidare. Astfel, oxidul de azot, NO, se combină la rece cu oxigenul și trece în bioxid de azot, NO_2 ; oxidul de carbon, CO, arde în oxigen trecînd în bioxid de carbon, CO_2 ; bioxidul de sulf, SO_2, se combină cu oxigenul la cald, în prezență de catalizator, și trece în trioxid de sulf, SO_3 etc.

În oxizi, legătura element-oxigen are un caracter care variază între pur ionic și pur covalent, după natura elementului. Astfel, la oxizii metalelor alcaline, ca de exemplu Na_2O, legătura element-oxigen este electrovalentă. Formarea ionului O^{2-} din oxigen molecular necesită însă un consum mare de energie (227 kcal/mol). De aceea, el nu există decît în rețele cristaline

care au energia de rețea foarte mare. Oxizii ionici sînt stabili numai în stare solidă ; în prezența apei, ionul O^{2-} trece imediat în ioni hidroxid :



$$O^{2-} + H_2O = 2OH^-$$

Pe măsură ce sarcina ionului pozitiv crește și volumul său se micșorează, legătura element-oxigen capătă caracter covalent, ca de exemplu la BeO sau B_2O_3. (La acești oxizi, energia de rețea este insuficientă ca să permită o ionizare completă.) Oxizii elementelor cu valențe superioare, ca de exemplu CO_2, oxizii de azot, de fosfor, sulf, sînt compuși moleculari pur covalenți. Ei pot fi gaze, lichide sau solide.

Din punct de vedere chimic, oxizii sînt clasificați după caracterul lor acid sau bazic în sistem apos (v. „Oxizi")

Din cauza afinității lui pentru hidrogen, oxigenul reacționează cu compușii care conțin hidrogen. Importante sînt îndeosebi reacțiile oxigenului cu combinațiile organice, care conțin hidrogen și carbon (din reacții rezultă apă și bioxid de carbon) ; ele stau la baza procesului de ardere a combustibililor.

Combustii. Oxidările însoțite de o energică degajare de căldură și lumină se numesc *arderi* vii sau *combustii.* Astfel, arderea în oxigen a cărbunelui, fosforului, sulfului, fierului etc. sînt combustii. Deoarece oxigenul la temperatura obișnuită are o reactivitate mică, pentru ca să aibă loc combustiile este necesară o încălzire prealabilă a substanțelor pînă la atingerea unei anumite temperaturi, numită *punctul de aprindere*, după care căldura dezvoltată de reacția de oxidare întreține singură oxidarea. Uneori, din cauza energiei degajate în timpul reacției, punctul de aprindere este depășit și oxidarea decurge tot mai energic. Astfel, cînd se aprinde o panglică de magneziu (la circa 750°C), arderea este însoțită de lumină orbitoare, iar temperatura poate ajunge pînă la 3 000°C.

Punctul de aprindere diferă de la o substanță la alta. Deoarece depinde de o serie de factori, — de exemplu la substanțe solide de forma și de starea lor de diviziune, la substanțe gazoase de presiunea la care se găsesc etc., — el nu este o constantă a substanței respective. Astfel, fierul sub formă de pulbere se aprinde ușor în oxigen și arde răspîndind scîntei, pe cînd o bucată masivă de fier trebuie încălzită la o temperatură foarte înaltă ca să se poată oxida.

În aer, oxidarea este mult mai lentă decît în oxigen. De exemplu, metanul se aprinde în aer la o temperatură de 650—750°C, iar în oxigen la 556—700°C ; alcoolul se aprinde în aer la 558°C, iar în oxigen la 425°C ; fierul poate arde în oxigen, dar nu în aer.

Faptul că în oxigen pur toate reacțiile de ardere se desfășoară mai intens decît în aer se datorește existenței în aer a azotului, care nu întreține arderea și consumă din căldura degajată în timpul reacției de oxidare pentru propria lui încălzire pînă la punctul de aprindere a substanței supuse arderii. Un exemplu îl prezintă însăși reacția de recunoaștere a oxigenului, și anume arderea cu flacără vie în atmosfera de oxigen a unui bețișor de lemn care abia arde, fără flacără, în aer.

De aceea, pentru intensificarea reacțiilor de oxidare care stau la baza unor procedee tehnice se mărește proporția de oxigen din

aerul folosit la oxidare, sau, în anumite cazuri, se întrebuinţează chiar oxigen pur.

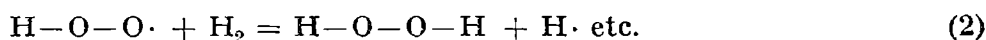
Cîteodată reacţiile de oxidare sînt atît de energice, încît se transformă în *explozii*. De exemplu, amestecul de aer şi gaze combustibile (hidrogen, acetilenă, metan etc.) sau vapori de substanţe inflamabile (benzină, eter, sulfură de carbon, acetonă etc.) explodează.

Combinarea oxigenului cu hidrogenul pentru a forma apa se face după mecanismul reacţiilor înlănţuite (v. „Reacţii înlănţuite"). La temperaturi sub 450°C, reacţia se produce dacă în sistem există atomi liberi de hidrogen, care să iniţieze lanţuri de reacţie. Cînd reacţia, care este puternic exotermă, are loc într-un spaţiu închis, creşterea bruscă a presiunii datorită dilatării gazelor în urma ridicării temperaturii produse de căldura de reacţie, cum şi creşterea numărului de molecule de gaz care rezultă din reacţie, determină apariţia exploziei.

Desfăşurarea reacţiei se face prin atomi şi radicali liberi. La reacţia dintre hidrogen şi oxigen, în primul stadiu, la temperaturi mai joase, în cursul reacţiei înlănţuite se poate forma şi apă oxigenată, H_2O_2:

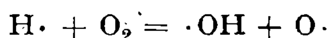


$$H\cdot + O_2 = H-O-O\cdot \qquad (1)$$



$$H-O-O\cdot + H_2 = H-O-O-H + H\cdot \text{ etc.} \qquad (2)$$

La temperaturi mai înalte, reacţia (1) se poate desfăşura astfel:

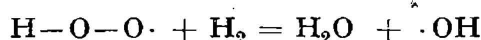


$$H\cdot + O_2 = \cdot OH + O\cdot$$

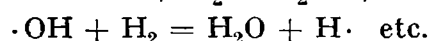


$$O\cdot + H_2 = \cdot OH + H\cdot \text{ etc.}$$

iar reacţia (2) se poate desfăşura în modul următor:



$$H-O-O\cdot + H_2 = H_2O + \cdot OH$$



$$\cdot OH + H_2 = H_2O + H\cdot \text{ etc.}$$

In realitate, mecanismul reacţiei este însă cu mult mai complicat.

Oxidări lente. În prezenţa umidităţii, oxidările pot decurge într-un timp mai lung, fără dezvoltare de lumină şi fără dezvoltare aparentă de căldură. Un exemplu cunoscut de asemenea oxidare lentă este ruginirea fierului. Tot o oxidare lentă este şi respiraţia animală. Cantitatea de căldură dezvoltată în timpul oxidărilor în corpul omenesc este extrem de mare. Dacă ea s-ar acumula timp de 24 h, temperatura corpului ar ajunge la 100°C. Oxidările fiind însă lente, organismul are timp să cedeze căldura mediului exterior şi astfel temperatura corpului se menţine la 36–37°C.

Uneori, cînd căldura eliberată în timpul unei oxidări nu este îndepărtată cu ajutorul curenţilor de aer, ea se poate acumula şi în cele din urmă poate ridica temperatura substanţei la temperatura de aprindere. Acest fenomen se numeşte *autoaprindere*. Aşa se explică de ce se aprind de la sine căpiţe de fîn, grămezi mari de cîrpe, bumbac şi chiar de cărbune mărunt, cînd sînt depozitate mai mult timp.

Întrebuinţări. Oxigenul are foarte multe întrebuinţări în diferite domenii.

În industria chimică, oxigenul este întrebuinţat la oxidarea amoniacului pentru prepararea acidului azotic; la fabricarea acidului sulfuric, bioxidul de sulf se amestecă cu aer îmbogăţit cu oxigen, obţinîndu-se astfel randamente mai bune. Ca utilizări ale oxigenului se mai menţionează obţinerea uleiurilor sicative, albirea hîrtiei etc.

Una din cele mai uzuale întrebuințări ale oxigenului în tehnică este la sudura autogenă. În acest scop se folosesc „suflătoare", în care oxigenul și acetilena pătrund prin două canale separate, se amestecă la capătul suflătorului și ies arzînd printr-o duză. În loc de acetilenă se poate folosi și hidrogen. Cu flacăra oxiacetilenică (oxigen și acetilenă) se pot obține temperaturi pînă la 3 000°C, care permit tăierea și lipirea metalelor, topirea și prelucrarea sticlei, cuarțului, platinei și a altor substanțe greu fuzibile; cu flacără oxihidrică (oxigen și hidrogen) se obțin temperaturi pînă la 2 500°C.

În metalurgie, îndeosebi în siderurgie, se consumă cantități din ce în ce mai însemnate de oxigen pentru îmbogățirea cu oxigen a aerului suflat în furnale (realizînd astfel economie de combustibil și scurtarea timpului de reacție); de asemenea, uneori se suflă direct oxigen în convertizoare.

Prin îmbibarea cu oxigen lichid a unui cărbune poros, rumeguș de lemn sau parafină, se prepară un exploziv folosit la lucrări miniere.

Oxigenul are o mare importanță biologică. Inspirat, pătrunde prin plămîni în sînge, unde cu hemoglobina formează o combinație nestabilă, *oxihemoglobina*. În cursul circulației sanguine, oxihemoglobina ajunge la vasele capilare ale organismului, unde se descompune; oxigenul trece în țesuturi, unde, prin oxidările lente care au loc, se produce căldura animală necesară organismului. (Bioxidul de carbon rezultat din arderi este expirat prin plămîni.) Un om matur consumă pe oră circa 20 l oxigen; la eforturi fizice, această cantitate este mult mai mare.

Deoarece echilibrul: oxigen + hemoglobină $\rightleftarrows$ oxihemoglobină este dependent de concentrația oxigenului, trebuie introdus oxigen ori de cîte ori respirația nu se poate face în condiții normale. De aceea, cînd se lucrează în atmosfere impurificate cu gaze toxice sau la înălțimi mari, unde procentul de oxigen din aer este redus (cazul aviatorilor), cum și sub ape (cazul scafandrilor), se folosesc măști de protecție izolante prevăzute cu mici rezervoare de oxigen.

OZONUL, O_3

Răspîndire în natură. Ozonul se formează în straturile superioare ale atmosferei în urma acțiunii razelor ultraviolete asupra oxigenului. Concentrația lui maximă este la o altitudine de aproximativ 25 km. Deoarece o parte din ozonul format se descompune însă în apropierea solului, concentrația în ozon din atmosferă este foarte mică ($0,1 - 1 \cdot 10^{-6}\%$). Cu toate acestea, ozonul are rol de protecție a naturii organice, deoarece, avînd mare putere de absorbție în domeniul ultraviolet, oprește o parte din radiațiile ultraviolete emise de soare (cu lungimi de undă $0,02 - 0,3\ \mu$) să ajungă la suprafața pămîntului.

Preparare. Ozonul se obține din oxigen prin intervenția unei energii dinafară: a căldurii (de exemplu acțiunea temperaturilor înalte ale arcului electric asupra oxigenului), a electricității (descărcări electrice prin oxigen), a radiațiilor de unde scurte (iradierea oxigenului cu radiații ultravio-

lete, raze X) etc., care scindează molecula de oxigen în atomi şi favorizează combinarea acestora cu molecule nescindate:



$$O + O_2 = O_3;\ \Delta H = 34 \text{ kcal/mol}$$

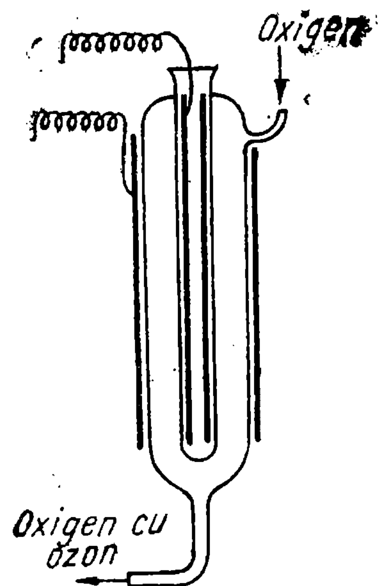


Fig. 133. Ozonizator.

Pentru prepararea ozonului se foloseşte în mod obişnuit numai metoda bazată pe descărcările electrice în atmosferă de oxigen care se realizează în aparate speciale cu curent alternativ de înaltă frecvenţă, numite *ozonizatoare* (fig. 133).

Unul din tipurile obişnuite de ozonizatoare este format din două tuburi concentrice de sticlă prevăzute cu plăci metalice. Prin spaţiul dintre tuburi se trece un curent de oxigen uscat care este supus descărcărilor electrice obscure; oxigenul care iese din aparat conţine pînă la 15% ozon. (Nu se pot obţine concentraţii mai mari de ozon, deoarece descărcările electrice contribuie şi la descompunerea ozonului format, în oxigen.)

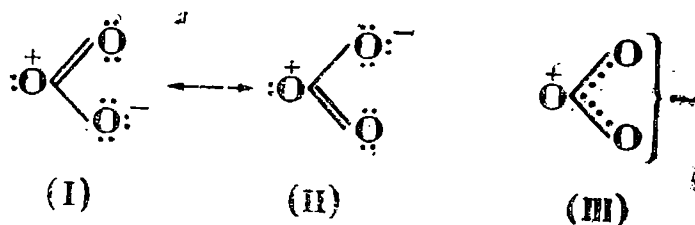
Proprietăţi fizice. Ozonul este un gaz cu miros specific, uşor de recunoscut, chiar într-o concentraţie de 1 vol. ozon la 500 000 vol. aer. În cantitate mare are culoare albastră. Ozonul este mai greu decît aerul (de 1,66 ori). Se lichefiază la —111,5°C trecînd într-un lichid albastru-negru; se solidifică la —251,4°C. Este solubil în apă: 100 vol. apă, la 20°C, dizolvă 45 vol. ozon (şi numai 3,11 vol. oxigen).

Structura moleculei de ozon. Constatarea că ozonul se obţine din oxigen, iar prin descompunere formează tot oxigen, şi anume că 2 vol. ozon dau prin descompunere 3 vol. oxigen, a dus la concluzia că molecula ozonului este alcătuită din trei atomi de oxigen, O_3.

Prin urmare, elementul oxigen poate exista sub forma a două substanţe simple; oxigenul (dioxigenul), O_2, şi ozonul (trioxigenul), O_3, sînt deci modificaţii alotropice ale oxigenului. Ele se deosebesc prin numărul de atomi în molecule.

Măsurătorile de distanţe între nucleele atomilor şi momentul electric au arătat, că structura moleculei de ozon este simetrică: cei trei atomi de oxigen sînt legaţi astfel încît între ei formează un unghi de 117°; legăturile între atomii de oxigen O—O sînt egale (1,2 Å), fiecare avînd caracterter de dublă legătură.

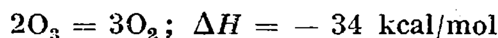
Moleculei ozonului i se atribue o structură intermediară (de rezonanţă) între structurile limită (I) şi (II):



O asemenea repartiție electronică poate fi redată și prin formula (III) care reprezintă o suprapunere a celor două structuri limită.

Momentul electric al moleculei de ozon este $\mu = 0,49$ D.

Proprietăți chimice. În concentrație mare, ozonul se descompune și rezultă oxigen:



$$2O_3 = 3O_2;\ \Delta H = -34 \text{ kcal/mol}$$

Descompunerea se produce mai repede la încălzire sau în prezență de catalizatori (bioxid de mangan, bioxid de plumb etc.) sau prin iradiere cu radiații ultraviolete. Din cauza căldurii degajate și a măririi de volum care se produc în timpul descompunerii, ozonul pur este foarte exploziv.

Ozonul este un oxidant cu mult mai puternic decît oxigenul, deoarece prin descompunerea lui rezultă uneori și oxigen atomic:



$$O_3 = O_2 + O$$

care este foarte activ. Din această cauză, ozonul poate oxida substanțe pe care oxigenul nu le poate oxida; de exemplu, oxidează sulfura de plumb, PbS, la sulfat de plumb, $PbSO_4$, argintul la oxid de argint etc.

Reacția de oxidare a iodurii de potasiu, în soluție apoasă, la iod:



$$O_3 + 2KJ + H_2O = J_2 + 2KOH + O_2$$

folosește pentru identificarea ozonului. Astfel, dacă în aerul ce conține ozon se introduce o bucățică de hîrtie de filtru îmbibată în soluție de iodură de potasiu și amidon, aceasta se albăstrește.

Prin tratarea cu ozon a unor substanțe organice nesaturate (care conțin o dublă legătură), ozonul se adiționează la dubla legătură și rezultă *ozonide.*

Ozonul are acțiune energică asupra combinațiilor organice: decolorează coloranții; distruge microorganismele; eterul, alcoolul, terebentina etc. se aprind în contact cu oxigen ozonizat etc. (De aceea, la experiențe cu ozon nu se lucrează cu dopuri și tuburi de cauciuc, acestea fiind atacate de ozon.)

Ozonul, în concentrație foarte mică, are un efect înviorător asupra organismului omenesc, îndeosebi la bolile căilor respiratorii. În concentrații mari este iritant și toxic.

Întrebuințări. Deși ozonul este un bun oxidant, totuși, avînd în vedere că necesită cheltuieli de fabricație foarte mari în raport cu alți oxidanți, el are un domeniu de folosire destul de restrîns. Se folosește aer ozonizat pentru dezinfectarea și dezodorizarea aerului din sălile de spectacole, spitale, vapoare etc. În unele orașe mari, sterilizarea apelor potabile se face cu ozon.

COMBINAȚIILE OXIGENULUI

După cum s-a arătat (v. „Clasificarea substanțelor anorganice") se deosebesc *oxizi obișnuiți* și *peroxizi*, oxizii fiind considerați derivați ai apei, iar peroxizii, derivați ai apei oxigenate. Atît în oxizi cît și în peroxizi oxigenul este bivalent.

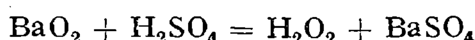
În peroxizi, numărul de oxidare al oxigenului este —1, pe cînd în oxizi este —2 ; deci, peroxizii reprezintă un grad de oxidare intermediar între oxigenul liber şi oxizii obişnuiţi.

Importante sînt combinaţiile oxigenului cu hidrogenul: *apa* (care este un oxid de hidrogen) şi *apa oxigenată* (care este un peroxid de hidrogen).

APA OXIGENATĂ, H_2O_2

Preparare . Apa oxigenată se poate prepara după mai multe metode :

a) *Din peroxizi.* Apa oxigenată se poate obţine din peroxidul de bariu, BaO_2, sau de sodiu, Na_2O_2, prin tratare cu acid sulfuric sau acid fosforic :

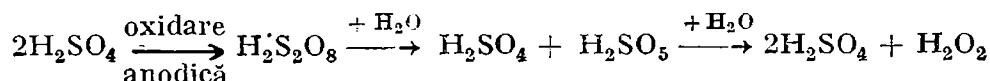


$$BaO_2 + H_2SO_4 = H_2O_2 + BaSO_4$$

Apa oxigenată obţinută este foarte diluată şi impurificată cu urme de acid antrenat. De aceea, ea trebuie supusă unei distilări (care se face sub vid). Concomitent rezultă şi sulfat de bariu, $BaSO_4$.

b) *Pe cale electrochimică.* Din considerente economice, metoda obţinerii apei oxigenate din peroxizi este folosită tot mai rar, peroxizii fiind greu de obţinut. Astăzi, apa oxigenată se prepară pe cale electrochimică, din acid peroxodisulfuric (dipersulfuric).

În acest scop acidul sulfuric este supus electrolizei la temperaturi joase; prin oxidare anodică, el trece în acid peroxosulfuric (mai exact peroxodisulfuric), $H_2S_2O_8$. Acesta, prin hidroliză, trece apoi în apă oxigenată şi acid sulfuric [intermediar se formează acidul peroxomonosulfuric, (monopersulfuric), H_2SO_5] :



$$2H_2SO_4 \xrightarrow[\text{anodică}]{\text{oxidare}} H_2S_2O_8 \xrightarrow{+H_2O} H_2SO_4 + H_2SO_5 \xrightarrow{+H_2O} 2H_2SO_4 + H_2O_2$$

În loc de acid peroxodisulfuric se preferă folosirea peroxodisulfatului de amoniu, care se obţine în mod similar acidul peroxodisulfuric.

Soluţia de apă oxigenată de 30 % este cunoscută sub numele de *perhidrol.* Pentru scopuri industriale apa oxigenată se poate fabrica şi mai concentrată (de 30 — —60 %). S-a relizat şi fabricarea unei ape oxigenate de 80 —85 % H_2O_2.

Structura moleculei de apă oxigenată. Molecula de apă oxigenată conţine două grupe OH legate între ele prin atomii de oxigen. Aceste grupe se găsesc în două plane care formează între ele un unghi de 90°. Unghiul pe care îl formează legătura O—H cu legătură O—O este circa 110° (fig. 134).

Legătura covalentă O—O este nepolară, pe cînd legăturile O—H sînt polare.

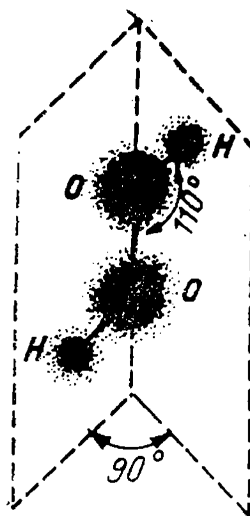
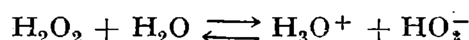


Fig. 134. Molecula de apă oxigenată.

Proprietăți. Apa oxigenată pură este un lichid incolor, siropos, cu densitatea 1,448, care fierbe la 150,2°C. Prin răcire la – 0,5°C se solidifică sub formă de cristale. Cu apa este miscibilă în orice proporție. Soluția apoasă a apei oxigenate are reacție slab acidă.

Datorită caracterului polar al legăturilor O—H, sub influența moleculelor polare ale apei, apa oxigenată poate pune în libertate ioni de hidroniu :



$$H_2O_2 + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + HO_2^-$$

Constanta de disociere este foarte mică ($K = 1{,}5 \cdot 10^{-12}$).

Avînd caracter acid, apa oxigenată poate forma săruri, care sînt *peroxizii*.

Molecula de apă oxigenată se descompune ușor și pune în libertate oxigen, reacția fiind însoțită de degajare de căldură :



$$2H_2O_2 = 2H_2O + O_2;\ \Delta H = -\ 23{,}47\ \text{kcal/mol.}$$

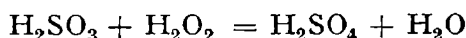
Procesul se produce foarte lent în soluție apoasă ; este însă accelerat de lumină și de prezența unor substanțe cu acțiune catalitică, cum este platina, bioxidul de mangan, săruri alcaline, de fier, de cupru, praful de cărbune, pulberea de sticlă etc., cum și de unele enzime cu acțiune specifică (*catalaze*).

Pentru ca sărurile alcaline din compoziția sticlei să nu producă descompunerea lentă a apei oxigenate, aceasta se păstrează în sticle parafinate sau de polietilenă.

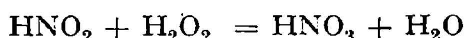
Există și substanțe care împiedică acțiunea de descompunere a apei oxigenate de către catalizatori sau enzime, ca de exemplu acidul fosforic (care înlătură acțiunea de descompunere a sărurilor de fier sau de mangan) și, mai ales acidul barbituric sau acidul uric. De aceea se obișnuiește să se stabilizeze soluțiile de apă oxigenată, înainte de a fi date în consum, prin adăugare de substanțe cu asemenea acțiune.

Apa oxigenată poate acționa atît ca agent oxidant, cît și ca agent reducător.

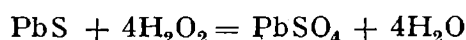
Deoarece prin descompunerea ei, apa oxigenată pune în libertate oxigen, ea este un puternic oxidant ; astfel oxidează acidul sulfuros, H_2SO_3, la acid sulfuric, H_2SO_4 ; acidul azotos HNO_2, la acid azotic ; HNO_3, sulfura de plumb, PbS, la sulfat de plumb, $PbSO_4$:



$$H_2SO_3 + H_2O_2 = H_2SO_4 + H_2O$$

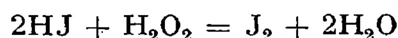


$$HNO_2 + H_2O_2 = HNO_3 + H_2O$$



$$PbS + 4H_2O_2 = PbSO_4 + 4H_2O$$

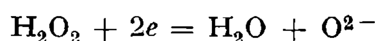
Reacția de oxidare a acidului iodhidric la iod :



$$2HJ + H_2O_2 = J_2 + 2H_2O$$

folosește la identificarea apei oxigenate.

Cînd apa oxigenată acţionează drept oxidant, fiecare atom de oxigen trece de la numărul de oxidare —1 la numărul de oxidare — 2. Reacţia este :



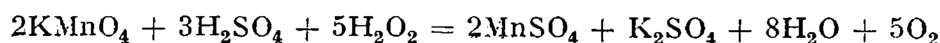
$$H_2O_2 + 2e = H_2O + O^{2-}$$

Apa oxigenată se poate descompune şi în alt mod, şi anume în hidrogen şi oxigen :



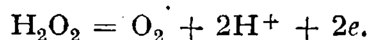
$$H_2O_2 = H_2 + O_2; \ \Delta H = 46,8 \text{ kcal/mol.}$$

Din cauza hidrogenului pus în libertate, apa oxigenată are proprietatea de a fi şi reducătoare. Această acţiune o manifestă însă numai atunci cînd este în prezenţa unei substanţe mai puternic oxidantă decît ea, cum este, de exemplu, permanganatul de potasiu :



$$2KMnO_4 + 3H_2SO_4 + 5H_2O_2 = 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O + 5O_2$$

Cînd apa oxigenată acţionează drept reducător, fiecare atom de oxigen trece de la numărul de oxidare —1 la numărul de oxidare 0 (se degajă oxigen molecular). Reacţia este :



$$H_2O_2 = O_2 + 2H^+ + 2e.$$

Apa oxigenată poate înlocui apa de cristalizare în multe săruri, de exemplu $Na_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$.

Întrebuinţări. Apa oxigenată este folosită ca oxidant, decolorant şi dezinfectant. Se foloseşte la înălbirea diferitelor materiale ca : paie, pene, păr, piei, blănuri şi, mai ales, fibre textile. Decolorarea cu apă oxigenată înlocuieşte din ce în ce mai mult decolorarea cu clor, deoarece, pe lîngă acţiunea ei mai rapidă şi cu eficacitate mai mare, atacă mai puţin fibra textilă.

Cantităţi mari de apă oxigenată se întrebuinţează şi pentru înălbirea grăsimilor şi a uleiurilor. În acest scop se folosesc soluţii cît se poate de concentrate (pînă la 60 %).

În medicină, apa oxigenată este utilizată (de obicei în soluţie de 3 %) ca antiseptic, dezinfectant etc. Datorită acţiunii ei germicide este folosită în unele cazuri şi pentru conservarea alimentelor (lapte, unt, bere etc.).

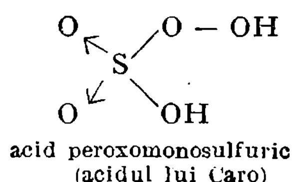
În pictură se foloseşte apa oxigenată pentru reîmprospătarea tablourilor vechi înnegrite. Astfel, culoarea albă a carbonatului de plumb, devenită neagră cu timpul din cauza sulfurii de plumb, formate prin acţiunea urmelor de hidrogen sulfurat din aer, este regenerată prin spălarea cu apă oxigenată.

Apa oxigenată mai este folosită şi pentru prepararea altor decoloranţi. De exemplu, împreună cu boraxul formează aşa-numitul perborax $Na_4B_4O_7 \cdot H_2O_2 \cdot 9H_2O$, necesar în industria textilă.

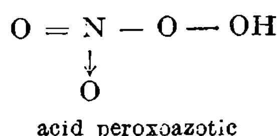
În amestec cu hidrat de hidrazină, metanol sau hidrocarburi, apa oxigenată poate folosi drept carburant pentru avioane cu reacție.

Derivații apei oxigenate. De la apa oxigenată derivă un număr mare de compuși (anorganici și organici). Compușii anorganici binari care conțin grupa peroxo, —O—O—, se numesc *peroxizi*[1]). Peroxizii au caracter de săruri: prin tratare cu un acid diluat pun în libertate apa oxigenată. Dintre peroxizi, mai stabili sînt peroxizii metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase. Peroxidul de sodiu, Na_2O_2, este utilizat ca sursă de H_2O_2 și pentru oxidări.

Peroxoacizii (denumiți uneori și *peracizi*) și sărurile lor conțin în moleculă grupa peroxo, —O—O—, în locul unui atom de oxigen, —O—; de exemplu, acidul peroxomonosulfuric, H_2SO_5, acidul peroxoazotic, HNO_4:



acid peroxomonosulfuric
(acidul lui Caro)



acid peroxoazotic

SULFUL, S

Răspîndire în natură. În natură, sulful se găsește atît în stare nativă, cît și sub formă de compuși.

Nativ, există în Italia (Sicilia), în S.U.A. (în Luisiana și Texas), în Japonia, în U.R.S.S. (în deșertul Kara-Kum, în Caucaz, în Crimea). Și la noi în țară s-au descoperit în ultimii ani unele zăcăminte de sulf nativ.

Dintre compușii sulfului, foarte răspîndiți în natură sînt sulfurile, și anume: *pirita* (sulfură de fier, FeS_2), *calcopirita* (sulfură de fier și cupru, $CuFeS_2$), *galena* (sulfură de plumb, PbS), *blenda* (sulfură de zinc, ZnS), sulfații ca: *ghipsul* (sulfat de calciu, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$), *baritina* (sulfat de bariu, $BaSO_4$) etc.

În gazele vulcanice, sulful se găsește sub formă de hidrogen sulfurat și bioxid de sulf.

Litosfera conține circa 0,03 % sulf. În apa mărilor se găsește sulf în proporție de 0,09 %. Se crede că în scoarța pămîntului, sub învelișul de silicați există o zonă formată din sulfuri.

Sulful există și în unele substanțe organice: țiței, cărbuni, plante și chiar animale. El este un element constitutiv al organismului; astfel, unele proteine conțin 0,8 —2,4 % S legat chimic. Mirosul pătrunzător al unor plante, cum este ceapa, usturoiul și muștarul, se datorește de asemenea unor combinați cu sulf (mercaptani și sulfuri) rezultate din proteine.

[1]) Dacă numai un singur atom de hidrogen din molecula apei oxigenate este înlocuit cu un metal, rezultă un *hidroperoxid*, de exemplu hidroperoxidul de sodiu, NaOOH.

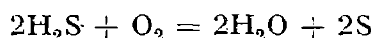
În natură, se poate urmări un circuit al sulfului.

Prin acțiunea apei și a bioxidului de carbon asupra sulfurilor aflate aproape de suprafața pămîntului rezultă hidrogen sulfurat:



$$CaS + CO_2 + H_2O = CaCO_3 + H_2S$$

care este imediat oxidat în aer la sulf (procesul are loc sub acțiunea unor bacterii speciale, *bacterii sulfuroase*):



$$2H_2S + O_2 = 2H_2O + 2S$$

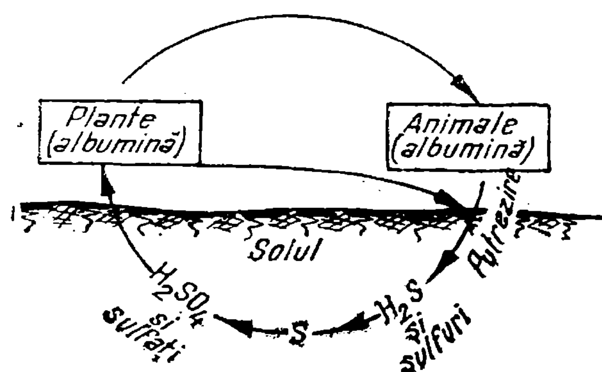


Fig. 135. Circuitul sulfului în natură.

O parte din sulful rezultat poate forma zăcăminte; altă parte, în exces de aer, suferă o oxidare pînă la acid sulfuric:



$$2S + 3O_2 + 2H_2O = 2H_2SO_4$$

care reacționează cu diferitele săruri din sol sau din apă formînd sulfați:



$$H_2SO_4 + CaCO_3 = CaSO_4 + H_2O + CO_2$$

Așa rezultă depozitele de sulfați din natură. O parte din acești sulfați pot fi reduși la sulfuri, care, la rîndul lor, pot trece în hidrogen sulfurat. (Acesta fie se degajă în stare gazoasă, fie se dizolvă în apele subterane, care ajung la suprafață sub forma de izvoare sulfuroase.) O altă parte din sulfații din pămînt este extrasă de către plante prin rădăcini, pentru a se transforma în corpul lor, prin procese biochimice, în proteine. Animalele, hrănindu-se cu plante, introduc sulful în corpul lor. După moarte, corpul animalelor putrezind, proteinele se descompun și sulful se elimină sub formă de hidrogen sulfurat și reintră în circuit (fig. 135).

Circuitul sulfului în natură nu este întotdeauna total, deoarece tendința trecerii sulfului în compuși de oxidare (de exemplu în sulfați) este mai accentuată decît reducerea acestora la sulf și sulfuri.

Preparare. Sulful se poate obține fie prin extracție din zăcăminte, fie prin separare din compuși.

a) *Extragerea sulfului din minereurile de sulf nativ* se bazează pe proprietatea sulfului de a avea un punct de topire relativ scăzut față de celelalte substanțe de care este însoțit în minereuri.

Obținerea sulfului din minereuri native se face în cuptoare de diferite construcții. Cele mai simple sînt formate dintr-o vatră înclinată pe care se așază bulgări de minereu de sulf. Totul se acoperă cu ghips și se dă foc. Căldura degajată prin arderea unei părți din sulf topește restul de sulf, care, topit, se scurge pe vatră, de unde este colectat. Aceasta este cea mai veche metodă de obținere a sulfului; ea mai este aplicată în Sicilia (*procedeul calcheronilor*).

În procedeele mai perfecționate se folosesc cuptoare cu mai multe camere, unite între ele cu canale, prin care circulă gazele de ardere și aerul. Avantajul acestor cuptoare constă într-o mai bună utilizare a căldurii degajate prin arderea parțială a sulfului (gazele calde provenite de la topirea minereului, înainte de a fi evacuate, încălzesc minereul proaspăt care urmează să fie topit).

În Japonia și, recent, în Sicilia, topirea minereului de sulf nativ se face cu ajutorul aburului supraîncălzit, în *autoclave*.

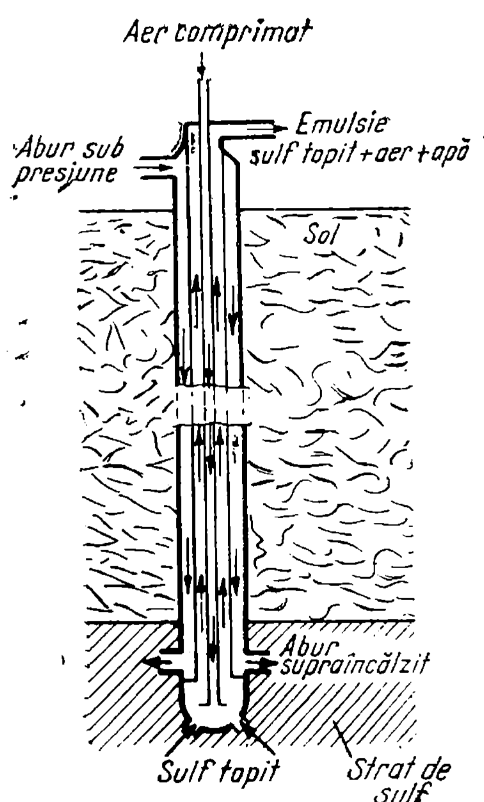
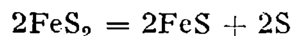


Fig. 136. Extragerea sulfului cu abur prin metoda Frasch.

În țările unde sulful nativ se găsește la adîncimi mari, se aplică metoda de *extracție cu vapori de apă*, direct din zăcămînt (*procedeul Frasch*). Pentru aceasta se introduc în pămînt sonde formate din trei țevi concentrice de fontă, pînă ce întîlnesc zăcămîntul de sulf (fig. 136). Prin țeava exterioară se injectează abur supraîncălzit (160 –170°C), sub presiune, care topește o parte din sulful din zăcămînt. Acesta se adună în partea inferioară a sondei. Prin țeava centrală se introduce aer sub presiune; amestecul de aer și sulf topit se ridică la suprafață prin a doua țeavă concentrică. Prin acest procedeu se obține un sulf de puritate 99,6%, S, care nu mai trebuie rafinat.

b) *Separarea sulfului din compuși*. Pentru obținerea sulfului din pirite, se încălzește pirita în cuptoare pînă la 600°C, cînd are loc descompunerea:



$$2FeS_2 = 2FeS + 2S$$

Căldura necesară este dată prin arderea FeS pînă la Fe_2O_3 și SO_2.

Sulful se poate obține și din calcopirită, prin topire reducătoare, o dată cu mata de cupru (v. „Cuprul").

O valoroasă sursă de sulf pentru unele țări o constituie gazele de la cocserie, care conțin sulf sub formă de hidrogen sulfurat. Din aceste gaze se pot recupera 2 –5 kg sulf/t cocs.

Rafinarea sulfului. Sulful brut este de cele mai multe ori supus unei rafinări în cuptoare speciale, încălzite cu gaze industriale, la o temperatură de peste 450°C (adică mai mare decît temperatura de fierbere a sulfului). Vaporii de sulf rezultați, parțial se lichefiază în bazinul cuptorului, de unde se toarnă în forme (*bastoane* sau *blocuri*), parțial sublimează pe pereții reci ai unor camere, depunîndu-se ca o pulbere fină (*floare de sulf*).

Proprietăți fizice. Sulful este o substanță solidă, fărîmicioasă, de culoare galbenă, rău conducătoare de căldură și electricitate. Are un miros caracteristic, deoarece în contact cu aerul umed se formează cantități mici de hidrogen sulfurat și bioxid de sulf.

Sulful apare în mai multe stări alotropice. La temperatura obișnuită este stabil sulful cristalizat în sistemul rombic (fig. 137), care are densitatea 2,06 (*sulful* α). Sulful rombic este slab conducător de electricitate și de căldură. Cînd este frecat se încarcă cu electricitate negativă. El este insolubil în apă, dar se dizolvă bine în sulfură de carbon (la 22°C, se pot dizolva 46,1 părți sulf în 100 părți sulfură de carbon); dacă se evaporă dizolvantul

(sulfura de carbon), se obține din nou sulful rombic. În mică măsură sulful rombic este solubil și în benzen, alcool și eter.

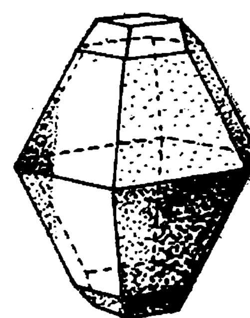


Fig. 137. Sulf rombic.

Încălzit peste 110°C, sulful rombic se topește trecînd într-un lichid galben-auriu, foarte fluid. Dacă acest lichid este lăsat să se răcească într-un creuzet și prin stratul solid format la suprafață se scurge sulful rămas încă lichid, se poate observa că pereții creuzetului sînt acoperiți cu cristale aciculare de culoare galbenă-deschisă de sulf cristalizat în sistemul monoclinic (*sulful* β). Punctul de transformare a sulfului rombic în sulf monoclinic este 95,6°C.

Sulful monoclinic (fig. 138) are densitatea 1,96 și se topește la 119°C, transformîndu-se într-un lichid galben. Aceasta este adevărata temperatură de topire a sulfului. Sulful monoclinic nu este stabil la temperatura obișnuită; cu timpul se transformă în sulf rombic.



Fig. 138. Sulf monoclinic.

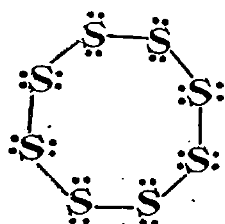
Sulful topit încălzit peste 160°C se închide la culoare și devine mai vîscos, iar pe la 200°C are o consistență rășinoasă. Încălzit peste 250°C, viscozitatea lui scade din nou, iar la 400°C sulful redevine fluid; la 444,6°C fierbe.

Dacă sulful încălzit la temperatura de fierbere este turnat în apă rece, se obține o masă elastică, la culoare brună; este așa-numitul *sulf plastic*. Sulful plastic este numai parțial solubil în sulfura de carbon.

Comportarea deosebită a sulfului plastic se datorește existenței altor două modificații ale sulfului, *sulful* λ și *sulful* μ, care sînt în echilibru; primul este de culoare galbenă și este solubil în sulfură de carbon; al doilea are culoare brună-roșiatică, este insolubil în sulfura de carbon și este mai vîscos.

Dacă sulful plastic este lăsat cîteva zile la temperatură obișnuită el se transformă din nou în sulf cristalin rombic.

Structura moleculei de sulf. Cercetări efectuate cu raze X au arătat că sulful cristalin are moleculele alcătuite din opt atomi (S_8), formînd un ciclu, în care fiecare atom de sulf este legat de alți doi atomi de sulf prin cîte o legătură covalentă:



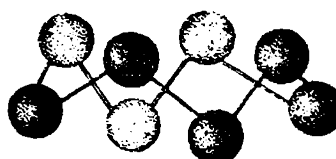
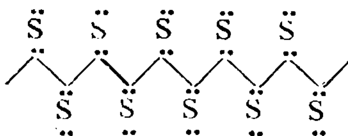


Fig. 139. Molecula de sulf.

Acești opt atomi nu sînt așezați în același plan, ci molecula are forma unei coroane (fig. 139).

Cu creșterea temperaturii are loc o scădere a numărului de atomi de sulf din molecule. Vaporii de sulf sînt alcătuiți din molecule de mărimi

diferite: S_8, S_6, S_4, S_2; peste 2 000°C moleculele de sulf devin monoatomice. Sulful plastic are moleculele alcătuite dintr-un număr mare de atomi, formînd macromolecule, rezultate prin desfacerea ciclurilor S_8 și reunirea lor în lanțuri foartelungi :



Cînd sulful plastic se transformă din nou în sulf cristalin, lanțurile de maromolecule se desfac și se formează din nou moleculele ciclice S_8.

După L. Pauling, molecula S_2 ar conține cei doi atomi de sulf uniți prin o legătură covalentă și două legături trielectronice, :S ∴ S: (ca și molecula de oxigen).

Proprietăți chimice. Sulful este o substanță reactivă. Se combină aproape cu toate elementele. Astfel, aprins, arde ușor cu flacără albăstruie, formînd bioxid de sulf, SO_2; încălzit în aer pînă la 250°C se aprinde de la sine (această temperatură este punctul lui de aprindere). În prezență de catalizator, oxidarea sulfului poate merge pînă la trioxid de sulf, SO_3.

Cu hidrogenul, sulful se combină mai greu; numai la o temperatură mai mare de 300°C se formează hidrogen sulfurat, H_2S.

Sulful se combină ușor cu halogenii, cu excepția iodului. La temperatură înaltă se combină cu carbonul, formînd sulfura de carbon, CS_2.

El se combină și cu metalele formînd sulfuri, reacția avînd loc uneori chiar la temperatura obișnuită. Astfel, dacă se freacă o bucată de argint cu pulbere umedă de sulf, argintul se acoperă cu un strat negru de sulfură de argint, Ag_2S. Tot așa, dacă se freacă într-un mojar pulbere de sulf umedă, cu mercur, se obține o pastă neagră de sulfură de mercur, HgS.

Combinarea sulfului cu metalele fier, cupru, aluminiu, plumb etc. necesită încălzire pînă la începerea reacției. Căldura degajată ajută la continuarea acesteia. Se amintește combinarea sulfului cu fierul, cînd se formează sulfura de fier, FeS.

Sulf în suspensie și sulf coloidal. Dacă se tratează o soluție de polisulfură de calciu (obținută prin fierberea laptelui de var cu sulf) cu acid clorhidric diluat, se obține un lichid cu aspect lăptos, *laptele de sulf*, format dintr-o suspensie de particule de sulf, fin divizate în apă sau în soluție de clorură de calciu.

Dacă se introduce la rece hidrogen sulfurat într-o soluție concentrată de bioxid de sulf, se obține o *soluție coloidală de sulf*. Din asemenea soluții, sulful poate fi precipitat cu un adaos de electrolit.

Sulful coloidal este întrebuințat la prepararea unor insecticide agricole cît și în medicină, contra bolilor de piele, de exemplu contra rîiei.

Întrebuințări. În țările unde există mari zăcăminte de sulf, sulful se folosește la prepararea bioxidul de sulf, din care se fabrică apoi acid sulfuric, sulfiți, hiposulfiți etc.

Împreună cu cărbunele, sulful formează materiile prime pentru fabricarea sulfurii de carbon (un bun dizolvant). De asemenea este folosit la

fabricarea coloranţilor de tipul ultramarinului şi a celor derivaţi din gudroane (coloranţi de sulf).

Importantă este întrebuinţarea sulfului la vulcanizarea cauciucului şi la fabricarea ebonitei (adaosul de sulf le măreşte rezistenţa şi elasticitatea).

În industria petrolieră, sulful este folosit la rafinarea benzinei.

Sulful amestecat cu clorat de potasiu şi cărbune formează praful de puşcă şi alte pulberi pentru focuri de artificii. La fabricarea chibriturilor se foloseşte uneori sulf în compoziţia pastei cu care se îmbibă lemnul.

Foarte cunoscută este utilizarea sulfului pentru combaterea filoxerei viţei de vie, cum şi ca decolorant (sub formă de bioxid de sulf).

În construcţii se foloseşte sulful ca liant pentru prinderea barelor de oţel în piatră.

COMBINAŢIILE SULFULUI

Sulful formează un număr mare de combinaţii în care se manifestă cu diferite numere de oxidare, dintre care mai importante sînt următoarele :

Număr de oxidare	-2	0	$+4$	$+6$
Exemple de combinaţii	H_2S S^{2-}	S_8	SO_2 H_2SO_3 SO_3^{2-}	SO_3 H_2SO_4 SO_4^{2-}

COMBINAŢIILE SULFULUI CU HIDROGENUL

Sulful formează cu hidrogenul o serie de combinaţii cu formula generală H_2S_n, *hidrogeni polisulfuraţi* sau *sulfani*, dintre care cel mai important este monosulfanul, H_2S, adică *hidrogenul sulfurat*.

HIDROGENUL SULFURAT, H_2S

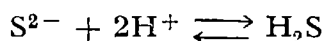
Răspîndire în natură. Hidrogenul sulfurat (monosulfanul sau sulfanul) se găseşte liber în natură, dar în cantităţi mici, ca rezultat al putrezirii substanţelor animale. Astfel, mirosul ouălor clocite se datoreşte prezenţei hidrogenului sulfurat provenit din sulful existent în substanţele albuminoide.

În cantităţi ceva mai mari, hidrogenul sulfurat apare la erupţiile vulcanice. Unele ape minerale, aşa-numitele izvoare sulfuroase, conţin dizolvat hidrogen sulfurat.

De asemenea s-a descoperit prezenţa hidrogenului sulfurat în fundul Mării Negre şi în unele părţi ale Mării Baltice ; el provine din proteine descompuse în absenţa aerului, sub influenţa unor microorganisme. (Nu poate

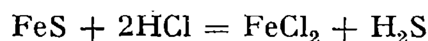
ajunge însă la suprafață, deoarece este descompus prin acțiunea altor microorganisme sulfuroase care trăiesc la o anumită adîncime de la suprafață.)

Preparare. Hidrogenul sulfurat este un acid slab, din care cauză poate fi obținut dintr-o sare a lui — o sulfură — și un acid mai puternic și neoxidant. Reacția de bază este :



$$S^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons H_2S$$

De preferință se folosesc sulfurile metalelor grele — de exemplu sulfura de fier — și acidul clorhidric (sau acidul sulfuric) :

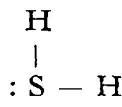


$$FeS + 2HCl = FeCl_2 + H_2S$$

În laborator se prepară în aparatul Kipp sau într-un dispozitiv similar celui folosit pentru prepararea hidrogenului.

Proprietăți. Hidrogenul sulfurat este un gaz incolor, cu miros caracteristic de ouă stricate. Este mai greu decît aerul (are densitatea 1,19). Se lichefiază la —60,75°C și se solidifică la —85,6°C.

Cercetări spectrale și valoarea momentului electric arată că, în molecula de hidrogen sulfurat, unghiul între valențele sulfului este de 90° :



Distanța S—H este de 1,34 Å, iar momentul electric $\mu = 0,93$ D.

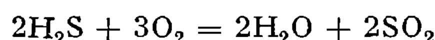
Prin încălzire, hidrogenul sulfurat se descompune în componente :



$$H_2S \rightleftharpoons H_2 + S; \ \Delta H = 4,8 \text{ kcal/mol.}$$

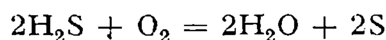
La 310°C descompunerea este slabă : ea crește însă o dată cu ridicarea temperaturii.

Hidrogenul sulfurat arde în aer, formînd apă (vapori) și bioxid de sulf :



$$2H_2S + 3O_2 = 2H_2O + 2SO_2$$

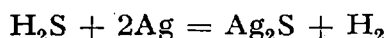
Cînd oxigenul este în cantitate insuficientă, în loc de bioxid de sulf se separă sulf :



$$2H_2S + O_2 = 2H_2O + 2S$$

Astfel, dacă se aprinde hidrogenul sulfurat la capătul unui tub efilat (care străbate dopul ce închide o eprubetă în care se prepară hidrogen sulfurat, sau este legat de tubul de culegere al unui generator de gaze) și peste flacără se așază, cu gura în jos, un pahar de sticlă, rece și uscat, acesta se aburește din cauza apei formate ; dacă în flacără se ține fundul unei capsule de porțelan, rece, pe porțelan apare o pată galbenă de sulf rezultat prin arderea incompletă a hidrogenului sulfurat.

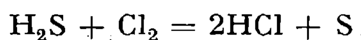
Hidrogenul sulfurat reacționează cu cele mai multe metale, formînd sulfuri. Astfel, o piesă de argint, ținută într-o atmosferă cu hidrogen sulfurat, se acoperă cu un strat de sulfură de argint, de culoare neagră :



$$H_2S + 2Ag = Ag_2S + H_2$$

Reacția este folosită pentru identificarea urmelor de hidrogen sulfurat.

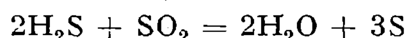
Hidrogenul sulfurat reacționează și cu unele nemetale, de exemplu cu clorul sau cu bromul; se formează acidul halogenat respectiv, iar sulful este pus în libertate :



$$H_2S + Cl_2 = 2HCl + S$$

De aceea, la intoxicările cu hidrogen sulfurat se inhalează apă de clor proaspăt preparată.

Prin faptul că ionii S^{2-} cedează cu ușurință electronii lor trecînd în atomi neutri, hidrogenul sulfurat este un reductor. Astfel, el poate reduce bioxidul de sulf la sulf :



$$2H_2S + SO_2 = 2H_2O + 3S$$

(Așa se explică formarea depozitelor de sulf pe coastele vulcanilor.)

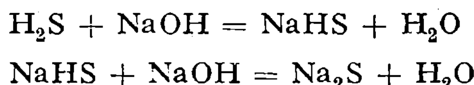
Hidrogenul sulfurat este solubil în apă; la 20°C, un volum de apă dizolvă 2,6 vol. H_2S. Soluția saturată obținută se numește *apă de hidrogen sulfurat*, sau, datorită proprietăților ei de acid, *acid sulfhidric*; este însă un acid foarte slab.

Ca oricare acid bibazic, acidul sulfhidric disociază în două trepte :



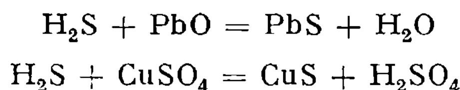
$$H_2S \rightleftarrows H^+ + HS^- \qquad K_1 = 0{,}87 \cdot 10^{-7}$$
$$HS^- \rightleftarrows H^+ + S^{2-} \qquad K_2 = 0{,}79 \cdot 10^{-13}$$

El poate fi neutralizat de baze formînd sulfuri. Reacția are loc în două etape : la început are loc formarea unei sulfuri acide, care apoi, cu o altă cantitate de hidroxid, trece în sulfură neutră :



$$H_2S + NaOH = NaHS + H_2O$$
$$NaHS + NaOH = Na_2S + H_2O$$

Acidul sulfhidric poate forma sulfuri și cu oxizi bazici sau cu săruri :



$$H_2S + PbO = PbS + H_2O$$
$$H_2S + CuSO_4 = CuS + H_2SO_4$$

Prin acțiunea oxigenului din aer asupra acidului sulfhidric, sulful este pus în libertate ; din această cauză, apa de hidrogen sulfurat nu este stabilă (cu timpul se tulbură din cauza sulfului separat).

Hidrogenul sulfurat este foarte toxic ; inhalat în cantități mici produce dureri de cap și amețeli, iar în cantități mai mari, chiar moarte.

Hidrogenul sulfurat este foarte folosit în laborator drept reactiv, întrucît formează sulfuri colorate caracteristic, care precipită din soluții.

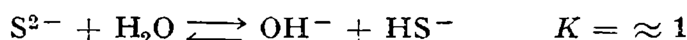
Sărurile acidului sulfhidric. *Sulfurile* (sărurile acidului sulfhidric) sînt de două tipuri : sulfuri acide, $M^{I}HS$, și sulfuri neutre, $M^{I}_{2}S$ (M^{I} = metal monovalent).

Sulfurile acide sînt toate solubile în apă ; dintre cele neutre sînt solubile sulfurile alcaline. Acestea sînt hidrolizate în soluție apoasă ; soluția are reacție alcalină :



$$Na_2S + H_2O \rightleftarrows NaOH + NaHS$$

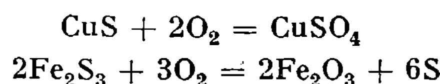
respectiv :



$$S^{2-} + H_2O \rightleftarrows OH^- + HS^- \qquad K = \approx 1$$

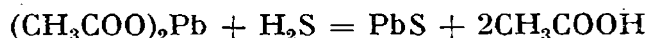
Majoritatea sulfurilor metalelor grele nu sînt solubile în apă ; de aceea, ele se separă sub formă de precipitat în momentul formării lor. Foarte multe dintre aceste precipitate sînt colorate. Astfel, sulfura de fier, FeS, sulfura de cupru, CuS, sulfura de plumb, PbS, sînt de culoare neagră ; sulfura de antimoniu, Sb_2S_3, este portocalie ; sulfura de cadmiu, CdS, și sulfura de arsen, As_2S_3, sînt galbene ; sulfura de mangan, MnS, este roz ; sulfura de zinc, ZnS, și sulfura de bariu, BaS, sînt albe.

Sulfurile precipitate în soluție apoasă sau cele dizolvate se pot oxida la temperatura camerei, trecînd în sulfați sau sulf elementar :



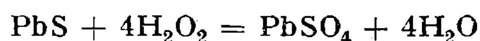
$$CuS + 2O_2 = CuSO_4$$
$$2Fe_2S_3 + 3O_2 = 2Fe_2O_3 + 6S$$

De aceea, dacă pe o hîrtie albă (sau de filtru) se scriu litere cu o soluție (incoloră) de acetat de plumb și hîrtia se așază într-un curent de hidrogen sulfurat, semnele scrise se înnegresc datorită formării sulfurii de plumb, negre :



$$(CH_3COO)_2Pb + H_2S = PbS + 2CH_3COOH$$

Spălate apoi cu apă oxigenată, semnele devin albe, deoarece apa oxigenată oxidează sulfura de plumb, neagră, la sulfat de plumb, alb :

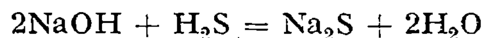


$$PbS + 4H_2O_2 = PbSO_4 + 4H_2O$$

Prin încălzire în curent de aer (sau de oxigen), sulfurile trec în oxizi (sau sulfați). Pe această proprietate se bazează obținerea bioxidului de sulf prin prăjirea unor sulfuri.

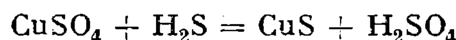
Pentru prepararea sulfurilor se pot folosi diferite metode.

1. Sulfurile solubile (cele alcaline) se obțin prin tratarea hidroxizilor alcalini cu hidrogen sulfurat :



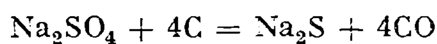
$$2NaOH + H_2S = Na_2S + 2H_2O$$

2. Sulfurile insolubile se prepară prin tratarea soluției unei săruri cu hidrogen sulfurat sau sulfură de amoniu :



$$CuSO_4 + H_2S = CuS + H_2SO_4$$

3. Reducerea sulfaților prin calcinare cu cărbune este o metodă mult aplicată în tehnică ; așa se prepară, de exemplu, sulfura de sodiu din sulfat de sodiu :



$$Na_2SO_4 + 4C = Na_2S + 4CO$$

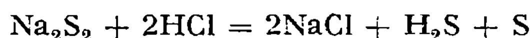
4. Prin sinteză direct din componente se obțin de asemenea unele sulfuri, de exemplu sulfura de fier :



$$Fe + S = FeS$$

Polisulfuri. Dacă o soluție de sulfură solubilă, de exemplu sulfura de sodiu, Na_2S, este fiartă cu sulf se obțin polisulfuri, compuși cu compoziția variind între Na_2S_2 și Na_2S_5. (Acești compuși se pot obține și prin topirea împreună a sulfului cu un carbonat alcalin.)

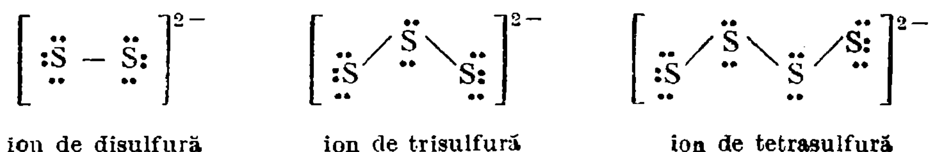
Prin tratare cu acizi, polisulfurile sînt descompuse cu separare de sulf :



$$Na_2S_2 + 2HCl = 2NaCl + H_2S + S$$

În anumite condiții nu se degajă hidrogen sulfurat, ci se obțin sulfanii respectivi. Aceștia, cu timpul, la aer se descompun în hidrogen sulfurat și sulf.

În molecula unei polisulfuri, atomii de sulf sînt legați între ei; au numărul de oxidare −1. Li se atribuie următoarele structuri :



ion de disulfură ion de trisulfură ion de tetrasulfură

Sulfurile și polisulfurile sînt folosite împotriva paraziților plantelor, în industria pielăriei, în metalurgia minereurilor neferoase, la sinteza unor tipuri de cauciuc etc.

COMBINAȚIILE SULFULUI CU OXIGENUL

OXIZII SULFULUI

Sulful formează cu oxigenul următorii oxizi : SO — monoxidul de sulf ; S_2O_3 — sescvioxidul de sulf ; SO_2 — bioxidul de sulf ; SO_3 — trioxidul de sulf.

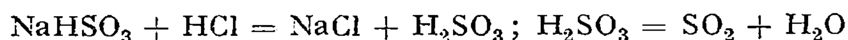
De asemenea poate forma și doi peroxizi: S_2O_7 — heptoxidul de sulf ; SO_4 — tetroxidul de sulf.

Dintre aceștia, bioxidul de sulf este anhidrida acidului sulfuros, iar trioxidul de sulf este anhidrida acidului sulfuric.

BIOXIDUL DE SULF, SO_2

Răspîndire în natură. Bioxidul de sulf se găsește în natură în cantități reduse și variabile. Astfel, atmosfera orașelor industriale conține urme de bioxid de sulf rezultat prin combustia cărbunilor cu conținut de sulf. Bioxidul de sulf se mai găsește, de asemenea, în emanațiile vulcanice.

Preparare. *În laborator*, bioxidul de sulf se obţine prin tratarea sulfitului (acid sau neutru) de sodiu cu acid clorhidric (sau sulfuric). Se formează acidul sulfuros, H_2SO_3, care, fiind nestabil, se descompune; bioxidul de sulf rezultat se degajă:



$$NaHSO_3 + HCl = NaCl + H_2SO_3;\ H_2SO_3 = SO_2 + H_2O$$

O altă metodă de preparare a bioxidului de sulf este reducerea acidului sulfuric concentrat, cu cupru, la temperatură înaltă;

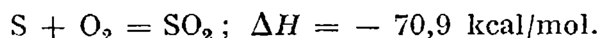


$$2H_2SO_4 + Cu = CuSO_4 + 2H_2O + SO_2$$

În loc de cupru, drept reducător se poate folosi cărbune sau sulf.

În *industrie*, bioxidul de sulf se prepară după diferite metode:

a) *Arderea sulfului* este o metodă aplicată mai ales în ţările bogate în sulf:



$$S + O_2 = SO_2;\ \Delta H = -70{,}9\ \text{kcal/mol.}$$

b) *Prăjirea sulfurilor* este o metodă generală pentru obţinerea bioxidului de sulf. Căldura degajată din reacţia:



$$4FeS_2 + 11O_2 = 2Fe_2O_3 + 8SO_2;\ \Delta H = -102\ \text{kcal/mol}\ SO_2$$

întreţine prăjirea mai departe a piritei (de aceea se foloseşte combustibil numai pentru punerea în funcţiune a cuptorului).

Oxidul de fier rezultat în urma prăjirii piritei, *cenuşa de pirită*, conţine diferite impurităţi, de exemplu: cupru, zinc, argint şi alte metale provenite din minereu. Recuperarea lor este o problemă economică de mare importanţă.

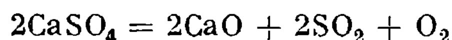
În afară de pirite, pentru obţinerea bioxidului de sulf se pot folosi şi alte minereuri, de exemplu blenda; bioxidul de sulf rezultat prin prăjirea sulfurii de zinc reprezintă un produs secundar.

Prăjirea piritei sau a altor minereuri sulfurice se face pe grătare întinse sau în cuptoare cu etaje prevăzute cu agitare mecanică. Un procedeu modern este arderea piritei în „strat fluidizat".

La acest procedeu, minereul foarte fin granulat, amestecat cu aer preîncălzit, întîlneşte în cuptor un contracurent de aer care îl menţine în suspensie în timpul arderii. În modul acesta se asigură o prăjire practic completă a minereului.

În ţara noastră, acest procedeu de mare randament a fost introdus pentru prăjirea piritei la Uzina de superfosfaţi şi acid sulfuric Năvodari, cum şi pentru prăjirea blendei la Combinatele chimico-metalurgice de la Baia Mare şi Copşa Mică.

c) *Sulfatul de calciu* (care se găseşte în natură sub formă de ghips, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, sau ca anhidrit, $CaSO_4$) poate folosi de asemenea pentru obţinerea bioxidului de sulf. Deoarece se descompune însă abia la temperatura de 1 350 –1 400°C:



$$2CaSO_4 = 2CaO + 2SO_2 + O_2$$

se adaugă cărbune drept reducător:



$$2CaSO_4 + 2C = 2CaO + 2SO_2 + 2CO$$

Totodată se mai adaugă argilă și nisip. Concomitent cu gazele de prăjire, care conțin 7—7,5% SO_2, se obține și un clincher de ciment asemănător cimentului obișnuit.

Proprietăți fizice. Bioxidul de sulf este un gaz incolor, cu miros înăbușitor; nu arde și nu întreține arderea. Are densitatea 2,93. Bioxidul de sulf se lichefiază ușor (la —10,1°C), trecînd într-un lichid incolor (care se solidifică la —72,7°C).

Astfel, dacă se introduce capătul tubului de degajare de la un dispozitiv pentru prepararea bioxidului de sulf într-o eprubetă lungă și îngustă așezată într-un vas cu amestec răcitor, ca de exemplu gheață și sare (fig. 140), în eprubetă se adună bioxid de sulf lichid. Cînd se scoate eprubeta din amestecul răcitor, lichidul începe să fiarbă.

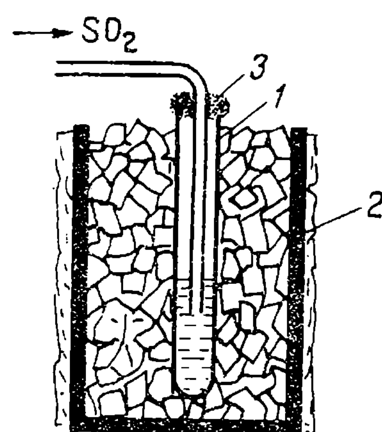
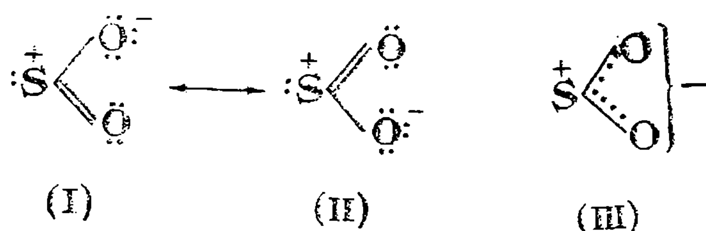


Fig. 140. Lichefierea bioxidului de sulf:
1 — eprubetă cu bioxid de sulf lichefiat; 2 — vas cu amestec de gheață și sare; 3 — dop de vată.

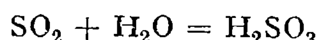
Bioxidul de sulf lichid dizolvă anumite hidrocarburi. Pe proprietatea lui de a fi perfect miscibil cu benzenul, dar numai parțial miscibil cu hidrocarburile parafinice (deci este un dizolvant selectiv), se bazează procedeul Edeleanu pentru rafinarea benzinei.

Structura moleculei bioxidului de sulf. În molecula bioxidului de sulf cele două legături S—O sînt echivalente (au lungimea de 1,43 Å); ele formează un unghi O—S—O de 129°. Momentul electric al moleculei este $\mu = 1{,}61$D.

Ca urmare s-a atribuit moleculei de bioxid de sulf o structură intermediară (de rezonanță) între structurile limită (I) și (II); această structură ar putea fi redată și prin formula (III) care reprezintă o suprapunere a celorlalte două structuri:



Proprietăți chimice. Bioxidul de sulf este solubil în apă (la 20°C se pot dizolva 10,5 g SO_2 în 100 g apă). Soluția formată are caracter acid, deoarece conține acid sulfuros:

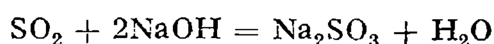


$$SO_2 + H_2O = H_2SO_3$$

Ca orice anhidridă acidă, bioxidul de sulf reacționează cu oxizi bazici sau cu baze, formînd săruri, sulfiți:



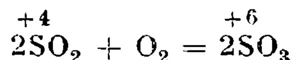
$$SO_2 + CaO = CaSO_3$$



$$SO_2 + 2NaOH = Na_2SO_3 + H_2O$$

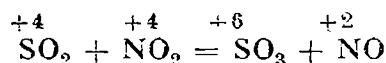
Bioxidul de sulf are accentuate proprietăți reducătoare, sulful trecînd de la numărul de oxidare +4 la numărul de oxidare +6. Astfel, el se com-

bină direct cu oxigenul în prezența unui catalizator, trecînd în trioxid de sulf :



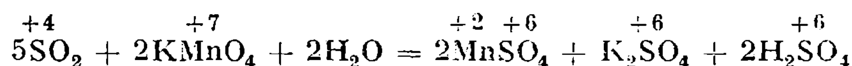
$$2\overset{+4}{S}O_2 + O_2 = 2\overset{+6}{S}O_3$$

De aceea, el poate reduce bioxidul de azot la oxid de azot :



$$\overset{+4}{S}O_2 + \overset{+4}{N}O_2 = \overset{+6}{S}O_3 + \overset{+2}{N}O$$

sau permanganatul de potasiu la sulfat manganos :



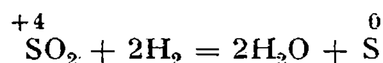
$$5\overset{+4}{S}O_2 + 2K\overset{+7}{Mn}O_4 + 2H_2O = 2\overset{+2}{Mn}\overset{+6}{S}O_4 + K_2\overset{+6}{S}O_4 + 2H_2\overset{+6}{S}O_4$$

(Dacă se trece un curent de bioxid de sulf printr-o soluție violetă de permanganat de potasiu, soluția se decolorează.)

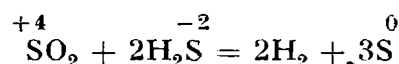
Mulți coloranți organici sînt decolorați de către bioxidul de sulf. (Astfel, dacă o hîrtie de filtru îmbibată cu suc de fructe colorat se ține într-un curent de bioxid de sulf, hîrtia se decolorează.)

Acțiunea decolorantă a bioxidului de sulf se deosebește de aceea a clorului prin faptul că substanța colorantă este redusă de bioxid de sulf și nu oxidată de către oxigenul pus în libertate în apa de clor. Uneori, culoarea revine, deoarece compusul rezultat cu bioxid de sulf este nestabil și se descompune. De exemplu, trandafirii roșii decolorați sub acțiunea bioxidului de sulf revin la culoarea lor inițială dacă sînt puși într-o soluție diluată de acid sulfuric, care îndepărtează bioxidul de sulf.

Uneori, bioxidul de sulf este și oxidant, sulful trecînd de la numărul de oxidare +4 la numărul de oxidare zero sau −2. Astfel, poate fi redus de hidrogen sau de hidrogen sulfurat :



$$\overset{+4}{S}O_2 + 2H_2 = 2H_2O + \overset{0}{S}$$



$$\overset{+4}{S}O_2 + 2H_2\overset{-2}{S} = 2H_2 + 3\overset{0}{S}$$

Bioxidul de sulf are o influență dăunătoare asupra vegetației, pe care o distruge, ceea ce se observă mai ales în jurul industriilor de acid sulfuric și cuptoarelor de prăjire a minereurilor de sulf. (Bioxidul de sulf reacționează cu picăturile de apă de pe frunzele plantelor, iar acidul sulfuros format reacționează cu fierul din clorofilă, distrugînd-o, și astfel procesul de asimilație clorofiliană este împiedicat.)

În concentrație de 0,015%, bioxidul de sulf irită căile respiratorii, iar în concentrație de 0,05% poate provoca moartea.

Întrebuințări. Cea mai importantă întrebuințare a bioxidului de sulf este fabricarea acidului sulfuric (și, în parte, a acidului sulfuros). De asemenea, este mult întrebuințat pentru decolorarea fibrelor textile, penelor, țesăturilor de paie, pentru înălbirea pastei de hîrtie, a cleiului, a gelatinei, la tratarea fructelor înainte de a fi conservate, la scoatarea petelor de fructe și de cerneală etc.

Pentru acțiunea lui dezinfectantă este folosit la dezinfectarea încăperilor, a butoaielor de vin etc. (În acest scop bioxidul de sulf este obținut direct prin arderea sulfului.)

Lichefiat, bioxidul de sulf este întrebuințat ca dizolvant selectiv (la rafinarea benzinelor), cum și în aparate frigorifere (prin trecerea din stare lichidă în gaz produce o apreciabilă scădere de temperatură).

TRIOXIDUL DE SULF, SO_3

Preparare. Trioxidul de sulf se prepară prin oxidarea bioxidului de sulf de către oxigen :



$$2SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2SO_3 ; \quad \Delta H = -23{,}2 \text{ kcal/mol.}$$

Cum această reacție are loc la temperatură înaltă și este reversibilă, pentru realizarea unui randament cît mai bun este necesară folosirea catalizatorilor.

În *laborator*, trioxidul de sulf se obține trecînd un amestec de bioxid de sulf și oxigen printr-un tub de sticlă, în care se găsește azbest platinatt încălzit la 450°C (fig. 141). Amestecul gazos care iese din tub este colecta, într-un vas; acesta se umple cu o ceață albă și grea, formată din picături foarte fine de acid sulfuric, provenit din reacția trioxidului de sulf cu vaporii de apă din atmosferă. Cînd vasul este puternic răcit, se formează o masă albă, cu aspect de gheață, care fumegă la aer.

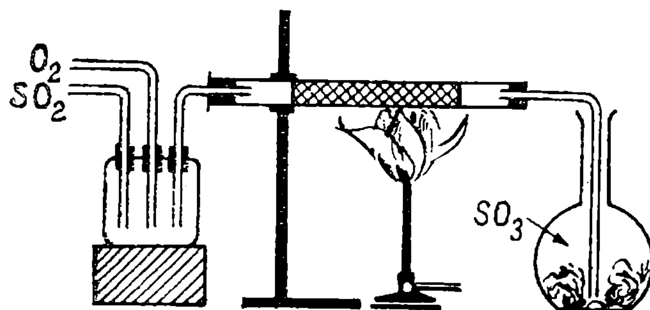


Fig. 141. Prepararea trioxidului de sulf în laborator.

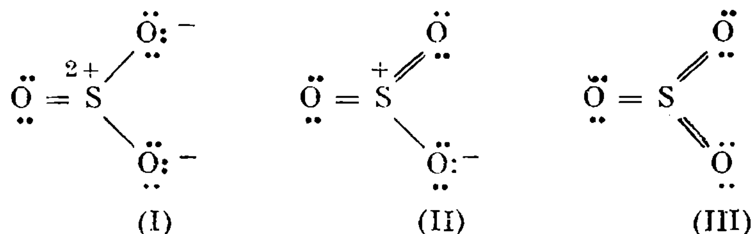
Trioxidul de sulf, în stare pură, se obține prin încălzirea acidului sulfuric fumans, adică a acidului sulfuric care conține dizolvat trioxid de sulf în exces.

În *industrie*, trioxidul de sulf se obține din gazele de la prăjirea piritei, trecute peste un catalizator (v. „Prepararea acidului sulfuric prin contact").

Proprietăți fizice. La temperatură obișnuită, trioxidul de sulf este un lichid incolor care fierbe la 44,8°C. La 16,8°C se solidifică formînd o masă albă cristalină (*trioxidul de sulf* γ). Păstrat la temperaturi sub 25°C, trioxidul de sulf se transformă într-o modificație cu aspect fibros mătăsos (*trioxidul de sulf* β), care are un punct de topire mai înalt decît trioxidul de sulf γ. Există și o a treia modificație alotropică (*trioxidul de sulf* α), care se obține în condiții speciale.

Existența acestor diferite modificații alotropice și transformările lor reciproce sînt explicate prin prezența diferitelor specii de molecule polimere $(SO_3)_n$.

Structura moleculei de trioxid de sulf. În stare de vapori, trioxidul de sulf este monomer, fiecare moleculă avînd o structură plană de triunghi echilateral cu atomul de sulf în centru; legăturile S—O sînt echivalente, avînd distanța de 1,43 Å. Se atribuie moleculei de SO_3 o structură intermediară (de rezonanță) între structurile:

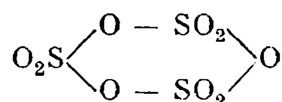


Structurile (I) și (II) au la rîndul lor structură intermediară între legăturile simple și duble.

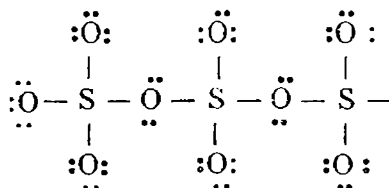
Spre deosebire de structura (I) la care legăturile sînt formate prin participarea orbitalilor $3s$ și $3p$, la structurile (II) și (III), la formarea legăturilor participă și orbitali $3d$ ai atomului de sulf.

În stare lichidă se stabilește un echilibru între monomer și un trimer.

În stare solidă, forma γ este alcătuită din grupe moleculare trimere:



iar forma β, din grupe SO_3 individuale legate între ele în lanțuri:



Forma α se aseamănă cu forma β, numai că lanțurile sînt legate între ele formînd un plan.

Proprietăți chimice. Trioxidul de sulf reacționează energic cu apa, cu dezvoltare de căldură:



$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4; \quad \Delta H = -21,28 \text{ kcal/mol.}$$

Din cauza marii afinități a trioxidului de sulf pentru apă, el scoate apa din diferiți compuși, mai ales organici, chiar dacă aceasta intră în compoziția compușilor respectivi.

Cu acidul sulfuric, trioxidul de sulf formează acidul sulfuric fumans sau oleumul. Acesta este constituit mai ales din acid pirosulfuric:



$$SO_3 + H_2SO_4 \rightleftarrows H_2S_2O_7$$

Întrebuințări. Trioxidul de sulf este folosit în industria materiilor colorante și la prepararea acidului sulfuric. El servește și ca agent fumigen pentru camuflaje.

OXOACIZII SULFULUI

Oxoacizii sulfului şi sărurile lor au următoarele formule şi denumiri :

H_2SO_3	— acidul sulfuros	$M^I_2SO_3$	— sulfiţi
H_2SO_4	— acidul sulfuric	$M^I_2SO_4$	— sulfaţi
$H_2S_2O_3$	— acidul tiosulfuric	$M^I_2S_2O_3$	— tiosulfaţi
$H_2S_2O_6$	— acidul ditionic	$M^I_2S_2O_6$	— ditionaţi
$H_2S_xO_6$	— acizii politionici	$M^I_2S_xO_6$	— politionaţi

(x poate avea valorile 3, 4, 5, 6).

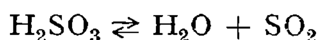
De la heptoxidul de sulf, S_2O_7, derivă doi peroxoacizi :

H_2SO_5 — acidul peroxomonosulfuric (acidul Caro),
$H_2S_2O_8$ — acidul peroxodisulfuric,

care pot fi consideraţi derivaţi ai apei oxigenate cu acid sulfuric.

ACIDUL SULFUROS, H_2SO_3

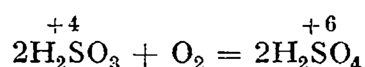
Acidul sulfuros se obţine prin introducerea bioxidului de sulf în apă. El se cunoaşte numai sub formă de soluţie apoasă, deoarece se descompune uşor în bioxid de sulf şi apă :



$$H_2SO_3 \rightleftarrows H_2O + SO_2$$

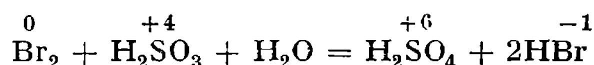
De aceea, soluţia de acid sulfuros miroase puternic a bioxid de sulf.

Ca şi bioxidul de sulf, acidul sulfuros este un reducător puternic, prin faptul că se oxidează uşor trecînd în acid sulfuric :



$$2H_2\overset{+4}{S}O_3 + O_2 = 2H_2\overset{+6}{S}O_4$$

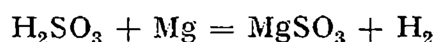
Astfel, la tratare cu bioxid de sulf sau acid sulfuros (respectiv sulfiţi), o soluţie violetă de permanganat se decolorează ($MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+}$) sau o soluţie portocalie de bicromat devine verde ($Cr_2O_7^{2-} \rightarrow Cr^{3+}$), iar o soluţie galbenă-brună de apă de brom se decolorează ($Br \rightarrow Br^-$). Reducerea halogenilor de către bioxid de sulf, respectiv acid sulfuros :



$$\overset{0}{Br_2} + H_2\overset{+4}{S}O_3 + H_2O = H_2\overset{+6}{S}O_4 + 2H\overset{-1}{Br}$$

este o reacţie caracteristică ; ea foloseşte la determinarea calitativă a acidului sulfuros, ca şi a bioxidului de sulf.

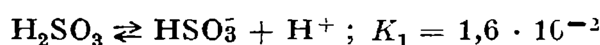
Acidul sulfuros reacţionează cu metalele active, formînd sulfiţi :



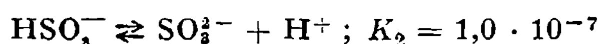
$$H_2SO_3 + Mg = MgSO_3 + H_2$$

De asemenea reacţionează cu oxizi bazici şi cu baze trecînd în sulfiţi.

Sărurile acidului sulfuros. *Sulfiţii* (sărurile acidului sulfuros) sînt produse importante. Acidul sulfuros fiind un acid bibazic slab :



$$H_2SO_3 \rightleftarrows HSO_3^- + H^+ ;\ K_1 = 1{,}6 \cdot 10^{-2}$$



$$HSO_3^- \rightleftarrows SO_3^{2-} + H^+ ;\ K_2 = 1{,}0 \cdot 10^{-7}$$

de la el derivă două serii de săruri : sulfiţi acizi, adică sulfiţi de hidrogen şi un metal, M^IHSO_3, şi sulfiţi neutri, $M_2^ISO_3$.

Sulfiţii acizi (numiţi înainte şi bisulfiţi) sînt solubili în apă ; unii există numai în soluţie apoasă, de exemplu sulfitul acid de calciu, $Ca(HSO_3)_2$, folosit la obţinerea celulozei (sub numele de leşie bisulfitică), sau sulfitul acid de sodiu, $NaHSO_3$, întrebuinţat în industriile textile (ca reducător în vopsitorie şi decolorant).

Sulfiţii neutri sînt greu solubili în apă, cu excepţia sulfiţilor alcalini şi a sulfitului de amoniu.

În soluţie apoasă, sulfiţii se oxidează uşor la sulfaţi ; de aceea trebuie păstraţi în vase perfect închise. Prin reducere, ei trec în ditioniţi (hiposulfiţi), $M_2^IS_2O_4$.

Acidul sulfuros fiind un acid slab, sulfiţii reacţionează cu acizii tari, de exemplu cu acidul clorhidric :



$$CaSO_3 + 2HCl = CaCl_2 + H_2O + SO_2$$

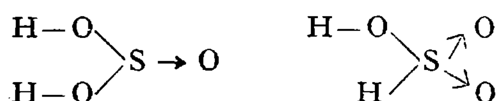
(de fapt rezultă acid sulfuros, care însă se descompune).

Sulfiţii alcalini dizolvaţi în apă, prin tratare cu sulf, trec în tiosulfaţi (v. ,,Acidul tiosulfuric'').

Sulfiţii alcalini, singurii sulfiţi solubili, se prepară prin tratarea cu bioxid de sulf a soluţiilor apoase sau a suspensiilor de hidroxizi sau carbonaţi alcalini. Sulfiţii insolubili se obţin prin reacţii de dublu schimb între sulfiţi alcalini şi săruri solubile ale unor metale.

Dintre sulfiţi, importanţi sînt sulfitul de sodiu, Na_2SO_3, şi sulfitul de potasiu, K_2SO_3.

Structura moleculei de acid sulfuros. Deşi acidul sulfuros liber nu a fost izolat, i se atribuie două formule de structură, izomere :



de la care derivă acelaşi ion $\left[\overset{O}{OSO}\right]^{-2}$. Ionul SO_3^{2-} are structură de piramidă, cu bază triunghiulară şi atomul de sulf în vîrf.

Cele două forme ale acidului sulfuros, deşi sînt inseparabile, formează două serii de esteri organici.

În acidul sulfuros, atomul de sulf mai posedă o pereche de electroni neparticipanţi, ceea ce este caracteristic atomilor care au numărul de oxidare mai mic cu doi decît numărul lor maxim de oxidare.

ACIDUL SULFURIC, H_2SO_4

Preparare. În industrie există mai multe procedee pentru obținerea acidului sulfuric; oricare ar fi însă procedeul utilizat, întîi trebuie obținut bioxidul de sulf (prin prăjirea sulfurilor metalice, mai rar prin arderea sulfului sau prin descompunerea ghipsului).

Gazele sulfuroase rezultate din cuptorul de prăjire (un amestec de circa 7–10% SO_2, 10% O_2, 83% N_2), după ce sînt trecute prin camerele de desprăfuire (mecanice și electrice), pentru a fi purificate de praful de cenușă antrenat din cuptor, se transformă în acid sulfuric prin oxidarea bioxidului de sulf și adiționarea apei.

Oxidarea bioxidului de sulf se poate face prin două metode: prin contact și cu nitroză.

a) *Fabricarea acidului sulfuric prin contact.* Procedeul constă în oxidarea bioxidului de sulf în trioxid de sulf în prezența unui catalizator.

Gazele provenite de la prăjirea piritei în amestec cu aer, după ce în prealabil au fost desprăfuite, sînt purificate prin spălături repetate în turnuri, în contracurent cu soluții de acid sulfuric, și uscate cu acid sulfuric concentrat; în acest mod, substanțele străine antrenate, mai ales compușii de arsen, sînt eliminate pentru a nu împiedica acțiunea catalizatorului prin otrăvire. După aceea, gazele sînt încălzite într-un schimbător de căldură și apoi trecute peste catalizator (oxid de vanadiu sau oxid de fier, mai rar azbest platinat) în prezența căruia are loc oxidarea bioxidului de sulf la trioxid de sulf de către oxigenul din aer (fig. 142).

În timpul catalizei, din cauza căldurii dezvoltate, temperatura se menține între 430 și 450°C. Trioxidul de sulf format este trecut apoi prin schim-

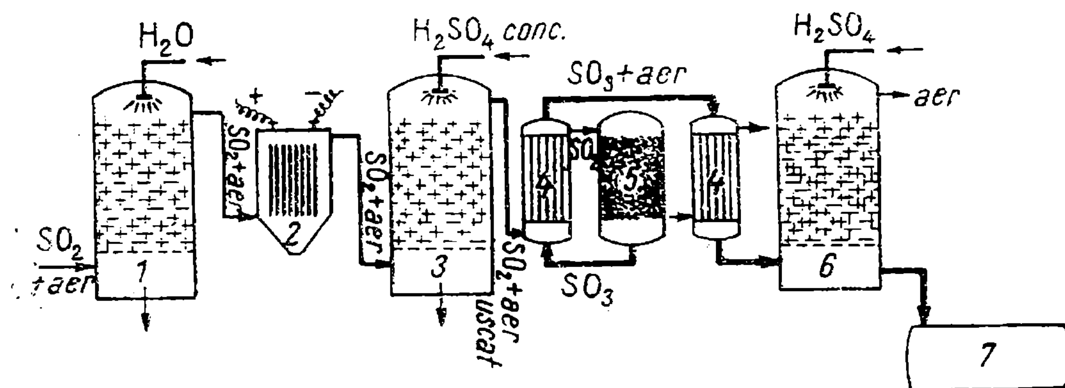


Fig. 142. Schema de fabricare a acidului sulfuric de contact:
1 – turn de spălare; *2* – filtru electric; *3* – turn de uscare; *4* – schimbătoare de căldură; *5* – sobă de cataliză; *6* – turn de absorbție; *7* – rezervor de H_2SO_4 concentrat.

bătorul de căldură, unde cedează căldura (gazelor pe prăjire care urmează să intre în soba de cataliză). De acolo trece în turnuri de absorbție, pentru a fi absorbit în acid sulfuric concentrat.

În modul acesta se poate obține acid sulfuric foarte concentrat (98% H_2SO_4), cum și *oleum* (acid sulfuric anhidru, în care s-a introdus o cantitate de trioxid de sulf).

În acest procedeu, reacţia între bioxid de sulf şi oxigen are loc la suprafaţa catalizatorului; de aceea, el poartă numele de „procedeul prin contact".

Procedeul prin contact este mai simplu din punctul de vedere al reacţiilor chimice şi produce un acid sulfuric mai pur şi mai concentrat (98% H_2SO_4) decît acel fabricat prin procedeul cu oxizii de azot (78% H_2SO_4).

b) *Fabricarea acidului sulfuric prin procedeul cu oxizi de azot.* Oxidarea bioxidului de sulf cu ajutorul oxizilor de azot (NO_2 şi N_2O_3) poate fi reprezentată în principiu prin următoarele ecuaţii:



$$SO_2 + NO_2 + H_2O = H_2SO_4 + NO$$



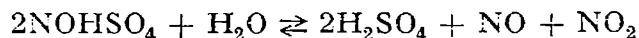
$$SO_2 + N_2O_3 + H_2O = H_2SO_4 + 2NO$$

Prin urmare, în timpul oxidării bioxidului de sulf, oxizii de azot sînt reduşi la monoxid de azot, care, în contact cu oxigenul din aer, trece din nou în oxizi superiori. Aceasta înseamnă că o cantitate mică de oxizi de azot ar putea transforma cantităţi nelimitate de bioxid de sulf în acid sulfuric.

În industrie, oxidarea bioxidului de sulf cu ajutorul oxizilor de azot se face în *camere de plumb* sau *în turnuri*. Oricare ar fi instalaţia, gazele desprăfuite intră, cu o temperatură de 300—400°C, într-un *turn de denitrare* (*turnul Glover*), căptuşit cu plăci de plumb şi umplut cu material poros şi rezistent la acţiunea acizilor (de exemplu gresie, pietre de lavă). Prin partea superioară a turnului curge, sub formă pulverizată, o soluţie de oxizi de azot în acid sulfuric, numită „*nitroză*", care se formează în ultima parte a instalaţiei, în *turnul de absorbţie* (*turnul Gay-Lussac*). Componentul principal al nitrozei este sulfatul acid de nitrozil (numit şi acidul nitrozilsulfuric), $NOHSO_4$, care rezultă din acid sulfuric, prin înlocuirea unui atom de hidrogen cu o grupă nitrozo $-\ddot{N}=\ddot{O}:$.

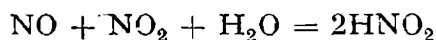
Procesul chimic care are loc ar putea fi explicat în modul următor.

În turnul Glover, datorită suprafeţei mari a materialului din interior, contactul între nitroză şi gazele sulfuroase se face foarte bine. Temperatura gazelor fiind ridicată şi în prezenţa vaporilor de apă, acidul nitrozil-sulfuric este supus hidrolizei; rezultă acid sulfuric şi oxizi de azot:



$$2NOHSO_4 + H_2O \rightleftarrows 2H_2SO_4 + NO + NO_2$$

care reacţionează cu apa, formînd acid azotos:



$$NO + NO_2 + H_2O = 2HNO_2$$

Tot în turn, bioxidul de sulf din gazele de prăjire reacţionează cu apa, formînd acidul sulfuros:



$$SO_2 + H_2O = H_2SO_3$$

Acesta reacţionează cu acidul azotos şi formează acid sulfuric, monoxid de azot şi apă:



$$H_2SO_3 + 2HNO_2 = H_2SO_4 + 2NO + H_2O$$

În acelaşi timp, din cauza temperaturii înalte se evaporă o parte din apa conţinută în acid, astfel încît în rezervorul de plumb, care se găseşte la baza turnului, se adună acid sulfuric mai concentrat (75 —78 %), numit *acid de turn.*

Restul de gaze (70 —80 %, format din bioxid de sulf, aer şi oxizi de azot) se ridică în partea de sus a turnului, şi răcit sub 100°C de nitroza care intră, trece în camerele de plumb (încăperi de formă paralelipipedică, de obicei trei la număr, goale în interior, cu pereţii şi fundul din plăci de plumb), unde are loc oxidarea monoxidului de azot la bioxid de azot :



$$2NO + O_2 = 2NO_2$$

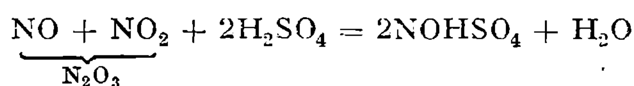
Acesta, în prezenţa apei reci introduse în camere sub formă de ploaie fină, oxidează bioxidul de sulf la acid sulfuric :



$$SO_2 + NO_2 + H_2O = H_2SO_4 + NO$$

Acidul sulfuric format, numit *acid de cameră,* are o concentraţie de 60 —70 %. El se adună în partea inferioară a camerelor.

Gazele care părăsesc camerele de plumb, practic, nu mai conţin bioxid de sulf, ci numai oxizi de azot. Ele pătrund prin partea inferioară a turnului Gay-Lussac (construit de asemenea din plăci de plumb şi umplut cu un material poros). Prin partea superioară curge, sub formă de picături fine, acid sulfuric concentrat, adus din turnul Glover. Acidul absoarbe oxizii de azot, formînd sulfat acid de nitrozil :



$$\underbrace{NO + NO_2}_{N_2O_3} + 2H_2SO_4 = 2NOHSO_4 + H_2O$$

care este apoi trimis în turnul Glover, unde stropeşte gazele ce vin de la prăjirea piritei.

Gazele din turnul de absorbţie Gay-Lussac, formate din resturi de oxizi de azot şi oxigen care nu au intrat în reacţie, sînt eliminate în atmosferă. Pentru a compensa pierderile în oxizi de azot, în turnul de denitrare se introduce o cantitate mică de acid azotic.

Instalaţia cu camere de plumb prezintă însă unele dezavantaje : concentraţia mică a acidului sulfuric obţinut (65 %), cantităţi mari de plumb ca material de instalaţii (de unde preţul ridicat al instalaţiei), aparatura ocupă spaţii mari şi capacitatea de producţie este scăzută. Din această cauză se preferă instalaţii cu turnuri.

În *turnuri,* reacţia de oxidare a bioxidului de sulf se face cu mult mai repede decît în camerele de plumb şi prin aceasta productivitatea şi concentraţia acidului este mărită.

Instalaţia se compune din cinci turnuri (fig. 143), două de *producţie,* similare turnurilor Glover, unul de *oxidare,* în locul camerelor de plumb, şi două de *absorbţie,* similare turnurilor Gay-Lussac. Turnul de oxidare este gol în interior.

Gazele de prăjire cu conţinut de SO_2 intră în turnurile de producţie, unde oxizii de azot oxidează bioxidul de sulf. Cum la ieşirea din turnurile

de producție (după oxidarea bioxidului de sulf) gazele conțin mai mult NO decît NO_2, ele sînt trecute în turnul de oxidare, unde sînt oxidate pînă la un grad aproape de N_2O_3, și apoi în turnurile de absorbție, unde are loc absorbția lor în acid sulfuric, adică formarea nitrozei. Aceasta este trimisă apoi în turnurile de producție.

Acidul sulfuric obținut în camerele de plumb are concentrația de 65 %, iar cel obținut în turnuri este de 75 %; pentru a avea o concentrație mai mare el trebuie supus evaporării.

Cea mai mare concentrație la care se poate ajunge prin încălzirea acidului sulfuric este 98 %; în practică se obține concentrarea pînă la 96 %.

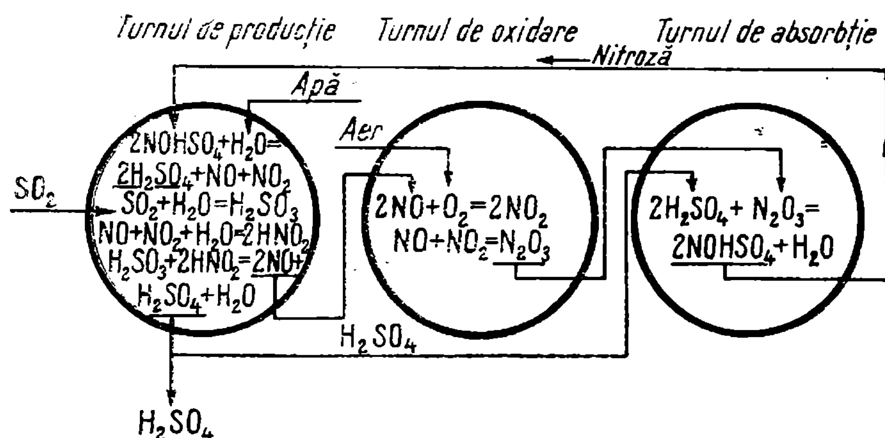


Fig. 143. Schema reacțiilor la fabricarea acidului sulfuric prin procedeul cu nitroză, în turnuri.

Proprietăți fizice. Acidul sulfuric este un lichid incolor, fără miros și vîscos, cînd este concentrat. În stare pură cristalizează la 10,36°C.

Se cunosc diferiți hidrați ai acidului sulfuric, de exemplu $H_2SO_4 \cdot H_2O$, care cristalizează la +8,5°C; $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$, care cristalizează la −38°C; $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$, care cristalizează la −27°C.

Acidul de 98,2 % are densitatea 1,84 și fierbe la 338°C. Dacă acidul este mai diluat, prin încălzire distilă întîi apa pînă cînd concentrația acidului ajunge la 98,2 %; tot așa, cînd concentrația acidului este mai mare decît 98,2 %, prin fierbere se degajă întîi SO_3, pînă cînd acidul ajunge din nou la concentrația de 98,2 %. Amestecul de 98,2 % acid sulfuric cu apă, în timpul fierberii, respectiv distilării, nu își mai schimbă compoziția; el este deci un *amestec azeotrop*.

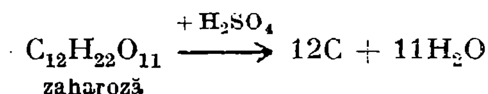
Acidul sulfuric se dizolvă în apă în orice proporție și cu degajare de foarte multă căldură ($\Delta H = -20{,}42$ kcal/mol) datorită hidratării ionilor HSO_4^- și H_3O^+.

Dacă se toarnă brusc acid sulfuric în apă, acesta fiind mai greu decît apa, se adună în fundul vasului, încălzind apa din stratul imediat superior. Temperatura apei astfel încălzită se poate ridica chiar la 100°C; vaporii de apă produși pot răbufni prin toată masa de lichid, antrenînd și împroșcînd în afară picături de acid sulfuric. Din cauza energiei reacției între acidul sulfuric și apă, *nu trebuie turnat niciodată apă în acid sulfuric*; *pentru pre-*

pararea unor soluții de acid sulfuric, se introduce acidul sulfuric cîte puțin în apă, amestecînd continuu.

Acidul sulfuric este foarte avid de apă. Astfel, dacă o cantitate cîntărită de acid sulfuric este ținută un timp descoperită într-un pahar, masa lui crește datorită absorbției vaporilor de apă din atmosferă. Pe această proprietate se bazează întrebuințarea acidulni sulfuric ca deshidratant (de exemplu în exsicatoare, în laborator) ; de asemenea, și în multe reacții chimice se folosește acid sulfuric pentru îndepărtarea apei formate în reacție.

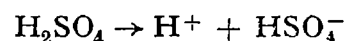
Caracteristică este acțiunea acidului sulfuric asupra substanțelor organice. Dacă se toarnă puțin acid sulfuric peste zahăr, hîrtie sau lemn, aceste substanțe întîi se îngălbenesc și pe urmă se înnegresc. Acidul sulfuric scoate hidrogenul și oxigenul din substanțele organice pentru a forma apă, și în modul acesta carbonul rămîne liber, colorînd restul substanțelor în negru :



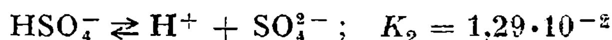
$$\underset{\text{zaharoză}}{C_{12}H_{22}O_{11}} \xrightarrow{+H_2SO_4} 12C + 11H_2O$$

Deoarece substanțele organice sînt distruse prin acțiunea acidului sulfuric, trebuie multă atenție la manipularea lui.

Proprietăți chimice. Acidul sulfuric este un acid bibazic tare, în soluție apoasă diluată, prima disociație fiind practic completă :

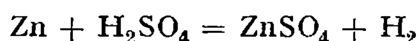


$$H_2SO_4 \rightarrow H^+ + HSO_4^-$$



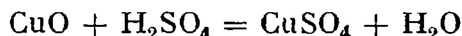
$$HSO_4^- \rightleftarrows H^+ + SO_4^{2-} \; ; \quad K_2 = 1{,}29 \cdot 10^{-2}$$

Acidul sulfuric diluat reacționează numai cu metalele situate în seria tensiunilor electrochimice la stînga hidrogenului ; rezultă sulfatul metalului respectiv și hidrogen. De exemplu :

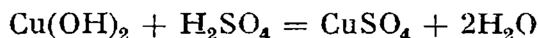


$$Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2$$

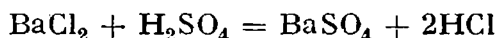
Ca oricare acid tare, acidul sulfuric reacționează și cu oxizi bazici, cu baze sau cu săruri, formînd sulfați :



$$CuO + H_2SO_4 = CuSO_4 + H_2O$$



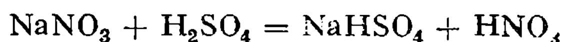
$$Cu(OH)_2 + H_2SO_4 = CuSO_4 + 2H_2O$$



$$BaCl_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + 2HCl$$

Astfel, dacă în acid sulfuric diluat (sau o soluție de sulfat) se pun cîteva picături de soluție de clorură de bariu, se formează un precipitat alb de sulfat de bariu, $BaSO_4$. Reacția fiind caracteristică atît ionului SO_4^{2-} cît și ionului Ba^{2+}, folosește ca reacție de identificare și determinare a acestor ioni.

Avînd punctul de fierbere ridicat, acidul sulfuric poate înlocui un acid mai volatil din sărurile sale. Astfel, prin încălzirea azotatului de sodiu cu acid sulfuric, rezultă acid azotic :

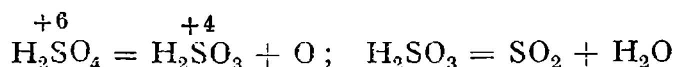


$$NaNO_3 + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HNO_3$$

Importanță practică prezintă comportarea acidului sulfuric față de fier și plumb. Fierul este foarte ușor atacat de acidul sulfuric diluat, dar rezistă acțiunii acidului concentrat. Acest fenomen se numește *pasivitate*. El se datorește sulfatului de fier format din oxidul de fier rezultat intermediar prin acțiunea oxidantă a acidului sulfuric concentrat. Sulfatul de fier se depune sub formă de strat subțire pe suprafața metalului, astfel încît împiedică acidul sulfuric concentrat să atace mai departe fierul. Sulfatul de fier este solubilizat de acidul sulfuric diluat; deci, în acest mediu, stratul protector se dizolvă și astfel fierul este mereu expus acțiunii acidului. Din această cauză, numai acidul sulfuric concentrat (peste 93% H_2SO_4) poate fi păstrat în vase de fontă.

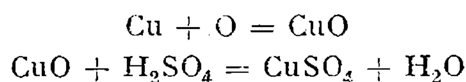
Plumbul este atacat numai superficial de acidul sulfuric diluat, stratul de sulfat de plumb fiind protector; în schimb este atacat de acidul sulfuric concentrat (peste 80% H_2SO_4), în care sulfatul de plumb este solubil.

Acidul sulfuric poate ceda oxigen, comportîndu-se deci ca un *oxidant*. În aceste reacții, sulful, de la numărul de oxidare +6, trece la numărul de oxidare +4:



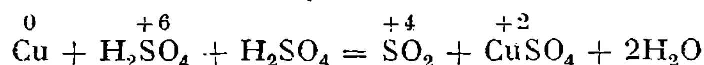
$$\overset{+6}{H_2SO_4} = \overset{+4}{H_2SO_3} + O\,; \quad H_2SO_3 = SO_2 + H_2O$$

Astfel, în reacția dintre acidul sulfuric și cupru, oxigenul eliberat oxidează metalul la oxid, care reacționează cu o altă cantitate de acid sulfuric:



$$Cu + O = CuO$$
$$CuO + H_2SO_4 = CuSO_4 + H_2O$$

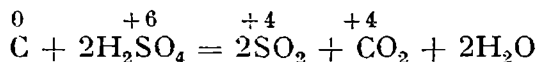
Prin urmare, cuprul, cedînd doi electroni, se oxidează, pe cînd sulful, primind doi electroni, se reduce:



$$\overset{0}{Cu} + \overset{+6}{H_2SO_4} + H_2SO_4 = \overset{+4}{SO_2} + \overset{+2}{Cu}SO_4 + 2H_2O$$

De aceea, dacă într-o eprubetă care conține acid sulfuric concentrat se introduce o cantitate mică de cupru (sîrmă sau strunjitură), la încălzire se degajă bioxid de sulf, care se recunoaște după miros. (Dacă, după răcire, se toarnă în eprubetă puțină apă, soluția are culoarea albastră din cauza sulfatului de cupru format.)

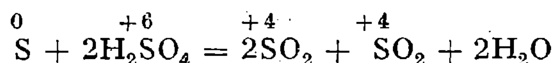
În mod similar, carbonul este oxidat de acidul sulfuric concentrat, la cald:



$$\overset{0}{C} + 2H_2\overset{+6}{S}O_4 = 2\overset{+4}{S}O_2 + \overset{+4}{C}O_2 + 2H_2O$$

Astfel, dacă într-o eprubetă prevăzută cu tub de culegere se introduce o bucată mică de cărbune de lemn și apoi se toarnă acid sulfuric concentrat, la încălzire pînă la fierbere are loc o degajare concomitentă de bioxid de sulf și bioxid de carbon. (Bioxidul de sulf se identifică introducînd capătul tubului de culegere într-o eprubetă cu soluție diluată de iod în iodură de potasiu; soluția se decolorează. Pentru identificarea bioxidului de carbon, capătul tubului de culegere se cufundă într-o eprubetă cu apă de var; aceasta se tulbură.)

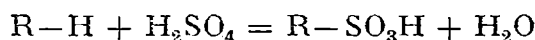
Tot aşa, acidul sulfuric concentrat la cald poate oxida sulful la bioxid de sulf:



$$\overset{0}{S} + 2H_2\overset{+6}{S}O_4 = 2\overset{+4}{S}O_2 + \overset{+4}{S}O_2 + 2H_2O$$

Astfel, dacă într-o eprubetă care conţine o cantitate mică de sulf, se toarnă cîţiva mililitri de acid sulfuric concentrat şi se încălzeşte pînă la fierbere, sulful se topeşte sub stratul de acid şi reacţionează cu acidul sulfuric; se degajă bioxid de sulf, care se identifică după miros, sau, mai bine, prin decolorarea unei soluţii de iod în iodură de potasiu.

Cu unii compuşi organici, acidul sulfuric formează *acizi sulfonici*. Notînd compusul organic cu R—H, în care R reprezintă un radical organic, iar acidul sulfonic cu $R-SO_3H$, reacţia de sulfonare se poate reprezenta în forma generală:



$$R-H + H_2SO_4 = R-SO_3H + H_2O$$

Sulfonarea este o reacţie importantă în chimia organică.

Întrebuinţări. Acidul sulfuric este unul din cele mai importante produse din întreaga industrie chimică; aproape că nu există nici o ramură a economiei naţionale, unde, într-o măsură mai mare sau mai mică, direct sau indirect, să nu se utilizeze acidul sulfuric. Astfel, acidul sulfuric este întrebuinţat la fabricarea multor acizi ca: acidul clorhidric, acidul azotic, acidul carbonic, acidul fosforic, la fabricarea unor explozivi, a celuloidului şi a unor coloranţi (în amestec cu acid azotic), la fabricarea uleiurilor tehnice pentru industria textilă şi tăbăcărie, la fabricarea unor insecticide, la rafinarea unor produse petroliere (benzine, petrol lampant, uleiuri etc.), la decaparea metalelor.

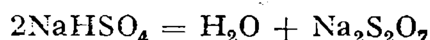
Trebuie menţionat rolul important al acidului sulfuric la fabricarea îngrăşămintelor agricole, mai ales a sulfatului de amoniu şi a superfosfaţilor. Pentru prepararea superfosfaţilor se consumă aproape jumătate din producţia mondială de acid sulfuric.

Acidul sulfuric se foloseşte şi la fabricarea sărurilor sale — sulfaţii.

Producţia de acid sulfuric este asigurată în Republica Socialistă România în special de: Uzina de îngrăşăminte chimice Valea Călugărească, Uzina de superfosfaţi şi acid sulfuric Năvodari, Combinatul chimic Turnu-Măgurele, Uzinele chimico-metalurgice din Baia Mare etc.

Sărurile acidului sulfuric. *Sulfaţii* (sărurile acidului sulfuric) sînt de două tipuri: sulfaţi acizi, M^IHSO_4, şi sulfaţi neutri, $M^I_2SO_4$.

Sulfaţii acizi ai metalelor alcaline (sulfaţii de hidrogen şi metal alcalin), cunoscuţi şi sub denumirea veche de bisulfaţi, sînt uşor solubili în apă. Prin încălzire peste punctul de topire pierd apă şi trec în pirosulfaţi, $M^I_2S_2O_7$:



$$2NaHSO_4 = H_2O + Na_2S_2O_7$$

care, la încălzirea mai puternică, se descompun în sulfaţi şi trioxid de sulf:

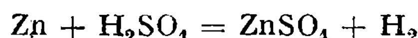


$$Na_2S_2O_7 = Na_2SO_4 + SO_3$$

Sulfații neutri sînt stabili la temperatură mai înaltă. Cei mai mulți sînt solubili în apă. (Excepție fac sulfații de plumb, bariu, stronțiu și calciu.) Sulfații solubili în apă cristalizează din soluție sub formă de hidrați cristalini (de exemplu, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ etc.) Mulți dintre sulfați formează săruri duble [de exemplu $AlK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, alaunul].

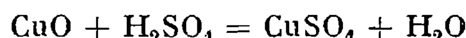
Prepararea sulfaților se poate realiza prin diferite metode generale ca :

— tratarea metalelor cu acid sulfuric :



$$Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2$$

— tratarea oxizilor sau hidroxizilor cu acid sulfuric :



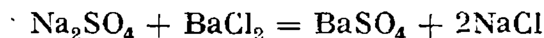
$$CuO + H_2SO_4 = CuSO_4 + H_2O$$

— tratarea sărurilor unor acizi volatili cu acid sulfuric :



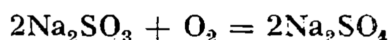
$$Na_2CO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + CO_2 + H_2O$$

— prin reacție de dublu schimb între un sulfat și o sare a metalului respectiv :



$$Na_2SO_4 + BaCl_2 = BaSO_4 + 2NaCl$$

— oxidarea sulfurilor sau a sulfiților :

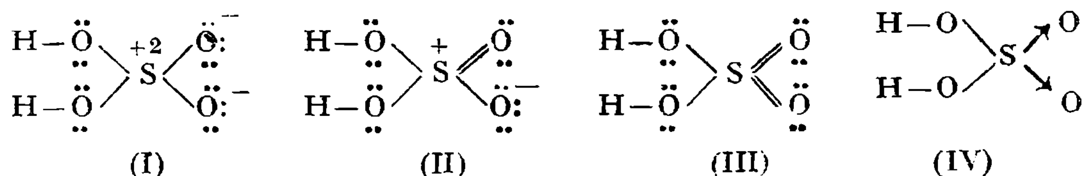


$$2Na_2SO_3 + O_2 = 2Na_2SO_4$$

Unii sulfați se găsesc în pămînt sub formă de minerale, de exemplu : sulfatul de calciu, $CaSO_4$ (ghipsul), sulfatul de bariu, $BaSO_4$ (baritina) etc.

Structura moleculei de acid sulfuric. Cercetări efectuate cu raze X au arătat că ionul SO_4^{2-} este o grupă structurală bine definită, în care legăturile covalente dintre cei patru atomi de oxigen și atomul central de sulf sînt echivalente între ele. Cei patru atomi de oxigen se găsesc în vîrfurile unui tetraedru regulat, lungimea legăturii S—O fiind de 1,51 Å.

Pentru molecula de H_2SO_4 sînt posibile structurile I, II și III :



molecula reală a acidului sulfuric avînd structură intermediară între aceste structuri limită. Se obișnuește să se folosească pentru acidul sulfuric și formula (IV), care indică o structură echivalentă cu structura (I).

Se observă că la structura (I) legăturile sînt formate prin participarea orbitalilor $3s$ și $3p$, pe cînd la structurile (II) și (III), la formarea legăturilor participă și orbitalii $3d$.

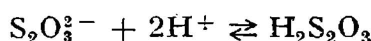
ACIDUL TIOSULFURIC, $H_2S_2O_3$

Deși foarte instabil, acidul tiosulfuric rezultă prin sinteză din trioxid de sulf și hidrogen sulfurat, în soluție eterică :



$$H_2S + SO_3 \rightleftarrows H_2S_2O_3$$

sau prin tratarea unor tiosulfați cu acid clorhidric :



$$S_2O_3^{2-} + 2H^+ \rightleftarrows H_2S_2O_3$$

Dintre sărurile lui — *tiosulfații* — se cunosc numai cei neutri, $M_2^IS_2O_3$, care sînt stabili. Ei se obțin fierbînd sulfiții cu sulf :



$$SO_3^{2-} + S = S_2O_3^{2-}$$

reacție analogă cu oxidarea sulfiților la sulfați :



$$SO_3^{2-} + O = SO_4^{2-}$$

După altă metodă industrială, tiosulfații se prepară prin oxidarea polisulfurilor cu oxigenul atmosferic sau cu un oxidant slab :



$$2Na_2S_2 + 3O_2 = 2Na_2S_2O_3$$

Tiosulfații metalelor alcaline sînt substanțe stabile, ușor solubile în apă ; din soluție cristalizează sub formă de hidrați cristalini. Tiosulfații metalelor grele formează complecși.

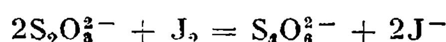
Prin tratarea soluțiilor apoase ale tiosulfaților cu un acid rezultă bioxid de sulf și sulf. Intermediar se formează acid tiosulfuric :



$$S_2O_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2S_2O_3 \rightarrow H_2O + SO_2 + S$$

Tiosulfatul de sodiu cristalizează în cristale incolore, $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$. El este solubil în apă, dizolvarea fiind însoțită de absorbție de căldură.

Caracteristică este reacția lui cu iod, cînd trece în tetrationat de sodiu :



$$2S_2O_3^{2-} + J_2 = S_4O_6^{2-} + 2J^-$$

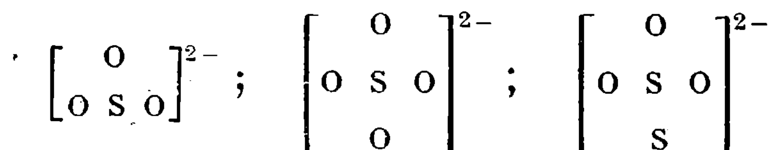
Tiosulfatul de sodiu are multe întrebuințări ; de exemplu folosește la îndepărtarea clorului din țesăturile înălbite cu clor :



$$S_2O_3^{2-} + 4Cl_2 + 5H_2O = 2HSO_4^- + 8HCl$$

(de unde numele lui de *anticlor*). De asemenea este utilizat în fotografie pentru îndepărtarea bromurii de argint neatacate de lumină de pe placa fotografică (*fixator*). În consum, tiosulfatul de sodiu mai este denumit în mod greșit hiposulfit de sodiu.

Structura moleculei de acid tiosulfuric. În molecula ionului tiosulfat cei doi atomi de sulf nu sînt echivalenți. Comparînd structura ionilor : SO_3^{2-}, SO_4^{2-} și $S_2O_3^{2-}$



se observă că ionul $S_2O_3^{2-}$ se deosebește de ionul SO_3^{2-} prin adiția unui atom de sulf. Prin urmare, trecerea ionului sulfit în ionul tiosulfat este un proces de oxidare. (Acidul tiosulfuric era considerat înainte a fi un produs de reducere a acidului sulfuros, de unde și numele lui impropriu de „acid hipo-

sulfuros"[1]). De asemenea se observă că ionul SO_4^{2-} se deosebește de ionul $S_2O_3^{2-}$ prin înlocuirea unui atom de oxigen cu un atom de sulf. (Deoarece prin prefixul *tio* se arată că sulful a înlocuit oxigenul într-o combinație, numele corect al compusului este acid *tio*sulfuric.) Atomul de sulf central are numărul de oxidare +6, iar atomul de sulf legat, numărul de oxidare −2 (ca și atomii de oxigen).

SELENIUL, Se

În natură, seleniul se găsește ca urme în multe sulfuri, de exemplu în pirite și blende. Din această cauză, industrial, seleniul se extrage din nămolul camerelor de plumb de la fabricarea acidului sulfuric sau din praful depus în camerele de desprăfuire a gazelor provenite de la arderea piritelor.

Seleniul din nămoluri este trecut în soluție prin tratare cu acid sulfuric concentrat; rezultă acid selenios, H_2SeO_3, și acid selenic, H_2SeO_4, care, prin tratare cu acid clorhidric, trece de asemenea în acid selenios. Prin tratarea acestuia cu bioxid de sulf precipită seleniul roșu, amorf.

Seleniul este o substanță solidă, care, ca și sulful, se prezintă sub mai multe modificări alotropice: *seleniul roșu*, *seleniul amorf*, *seleniul sticlos* și *seleniul cenușiu.*

Seleniul roșu cristalizează în sistemul monoclinic și este solubil în sulfură de carbon; seleniul amorf este o pulbere brună.

Seleninl sticlos este o masă brună-roșiatică sau cenușie, casantă. Este rău conducător de electricitate; încălzit la peste 50°C trece în seleniu cenușiu, o masă cristalină (cristalizată în sistemul hexagonal-romboedric) care prin iradiații luminoase devine de 1 000 de ori mai bun conducător de electricitate decît este la întuneric; acest fenomen se bazează pe faptul că la iradierea cu radiații luminoase, electronii din atomi, acceptînd energie, sînt promovați pe nivele superioare de energie, dar fără să treacă afară, în spațiul exterior învelișului electronic. În modul acesta ei devin mai liberi și conduc curentul electric (v. „Metale").

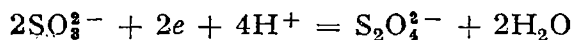
Cînd iradierea se face însă cu lumină ultravioletă, a cărei energie este mai mare decît a luminii vizibile, atunci se produce emisie de electroni (efect fotoelectric).

În stare lichidă, seleniul are culoarea roșie-brună; vaporii sînt gălbui. Cercetările au arătat că peste 400°C, molecula de seleniu este biatomică; în mod obișnuit conține însă opt atomi (Se_8).

Încălzit, seleniul arde cu flacără albastră, răspîndind un miros neplăcut; rezultă anhidrida selenioasă, SeO_2, o substanță albă, solidă, foarte solubilă în apă, cu care formează acidul selenios, H_2SeO_3.

---

[1]) Acidul hiposulfuros este acidul *ditionos*, $H_2S_2O_4$, ale cărui săruri, *ditioniții* (*hiposulfiții*), se pot obține prin reducerea sulfiților:

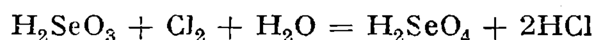


$$2SO_3^{2-} + 2e + 4H^+ = S_2O_4^{2-} + 2H_2O$$

Seleniul se combină cu multe metale, formînd *seleniuri*, analoge sulfurilor. Cu hidrogenul formează hidrogenul seleniat, H_2Se, gaz incolor, cu miros specific neplăcut, puţin solubil în apă. Soluţia lui dă reacţii acide; este acidul selenhidric, H_2Se. În combinaţiile cu hidrogenul şi cu metalele, seleniul, ca de altfel şi sulful, este componentul electronegativ.

Seleniul este atacat de acidul sulfuric concentrat, acidul azotic şi hidroxizi alcalini. Încălzit cu acid azotic diluat formează acidul selenios, H_2SeO_3 (după cum sulful în aceleaşi condiţii formează acid sulfuros, H_2SO_3).

Acidul selenios la rece este cristalizat în prisme hexagonale. Prin acţiunea unui oxidant puternic trece în acid selenic, H_2SeO_4;



$$H_2SeO_3 + Cl_2 + H_2O = H_2SeO_4 + 2HCl$$

care este un acid tare, bibazic şi ale cărui săruri, seleniaţii, $M_2^ISeO_4$, se comportă asemănător sulfaţilor, fiind de obicei izomorfi cu ei.

Compuşii de seleniu sînt foarte toxici. Astfel, hidrogenul seleniat cauzează dureri de cap, chiar în concentraţii mici; în concentraţii mari atacă mucoasele.

Deoarece sensibilitatea seleniului faţă de intensităţile luminii întrece cu mult aceea a ochiului omenesc, seleniul este întrebuinţat în special în industria electrotehnică pentru celulele fotoelectrice, instalaţii de semnalizare, televizoare, filme sonore, fotocolorimetre etc. (În aceste dispozitive variaţiile intensităţii luminoase sînt transformate în variaţii de curent electric.) Seleniul este de asemenea folosit pentru redresoare de curent alternativ.

TELURUL, Te

Ca şi seleniul, telurul [1]) se găseşte în natură sub formă de telururi, însoţind sulfurile. El se extrage din minereuri (de exemplu din *nagyagit*, un amestec izomorf de sulfuri şi telururi de plumb, aur, cupru, argint şi antimoniu) sau, uneori, prin prelucrarea nămolului anodic de la rafinarea cuprului, sau din praful din camerele de desprăfuire ale fabricilor de acid sulfuric.

Telurul este o substanţă cristalină (cristalizează în sistemul hexagonal-romboedric), de culoare albă-argintie, cu luciu metalic şi foarte casantă. Conductibilitatea electrică a telurului este foarte mică (de 100 000 ori mai mică decît a argintului); ea creşte la lumină, dar nu aşa de mult ca la seleniu.

Telurul se mai poate prezenta ca o pulbere de culoare brună; este aşa-numitul *telur amorf*.

Încălzit în aer, telurul arde cu flacără albastră-verzuie dînd anhidrida teluroasă, TeO_2, o substanţă incoloră, greu solubilă în apă, dar solubilă în

[1]) Este interesant de menţionat că telurul a fost descoperit în 1782 în minereurile aurifere din Transilvania; *M. H., Klaproth*, care l-a studiat, i-a dat numele de *telur* după „*tellus*” (in lb. greacă = pămînt).

acizi tari. În afară de acest oxid stabil al telurului se mai cunoaşte şi trioxidul de telur, TeO_3.

Telurul se combină cu multe metale, formînd *telururi*; mai greu se combină cu hidrogenul, formînd hidrogenul teluriat, H_2Te, gaz incolor, toxic, cu miros neplăcut, asemănător hidrogenului arseniat.

Acidul teluros, H_2TeO_3, este un acid foarte slab, care nu a fost însă obţinut în stare pură. Prin oxidarea energică a telurului sau a bioxidului de telur se obţine acidul teluric, H_6TeO_6, care, spre deosebire de acidul sulfuric sau acidul selenic, este un acid foarte slab. La încălzire peste 300°C pierde apă, trecînd în TeO_3, o pulbere galbenă, insolubilă în apă, care la încălzire înaintată trece în bioxid de telur, TeO_2.

Telurul este puţin întrebuinţat în tehnică. În metalurgie se adaugă la aliaje speciale pentru a mări rezistenţa, duritatea şi stabilitatea lor faţă de agenţii corosivi. Mai este folosit pentru redresoare de curent.

POLONIUL, Po

Poloniul sau radiul F, (RaF), este primul element radioactiv descoperit (*Marie şi Pierre Curie*, 1898). În minereul pechblendă se găsesc cantităţi mari de poloniu, împreună cu radiul, al cărui produs de dezagregare radioactivă este.

Întrucît 1 g radiu este în echilibru radioactiv cu 1/5000 g poloniu, extragerea poloniului direct din pechblendă este foarte anevoioasă. De obicei, ca materie primă se folosesc reziduurile de la prelucrarea pechblendelor pentru radiu.

Poloniul este mult mai radioactiv decît radiul, timpul său de înjumătăţire fiind mai scurt (140 zile). Prin dezintegrare radioactivă, prin emisie de particule α, trece în izotopul ^{206}Pb, ultimul element al familiei radioactive a uraniului:



$$RaF \rightarrow Pb + He^{2+}$$

Comportarea chimică a poloniului seamănă cu aceea a telurului. Sărurile sale hidrolizează cu uşurinţă.

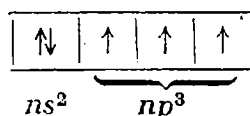
25

GRUPA A V-A PRINCIPALĂ A SISTEMULUI PERIODIC

CARACTERIZAREA GRUPEI

Grupa a V-a principală a sistemului periodic cuprinde elementele *azot*, N, *fosfor*, P, *arsen*, As, *antimoniu*, Sb, şi *bismut*, Bi.

Atomii acestor elemente au stratul electronic exterior format din cinci electroni :



Existenţa acestor cinci electroni conferă în principiu elementelor numărul de oxidare maxim cinci. În realitate, însă, acest număr maxim se manifestă numai foarte rar. El se întîlneşte în unii compuşi pentahalogenaţi. (În compuşii oxigenaţi, de tipul X_2O_5, elementul X este în realitate tetracoordinat.)

Atomii elementelor grupei a V-a principale nu formează în general combinaţii ionice. În soluţie nu se cunosc cationi decît de la antimoniu, Sb^{3+}, şi bismut, Bi^{3+}. În aceşti cationi, electrovalenţa maximă teoretică posibilă pentru grupă nu este atinsă. (Numai cei trei electroni *p* sînt ionizabili şi nu şi cei doi electroni *s*.) La aceste elemente mai grele, ionizarea este posibilă datorită ecranizării nucleului de către mai multe straturi electronice.

Fiind aşezate mai departe de gazele rare, la elementele acestei grupe atomii nu manifestă, în general, tendinţă de a forma ioni negativi (repulsia datorită electronilor atomilor este atît de mare, încît nucleul nu poate să mai atragă alţi trei electroni necesari completării învelişului electronic exterior). Ionii N^{3-}, P^{3-} şi As^{3-} există numai în stare solidă (în unele nitruri, fosfuri sau arseniuri metalice).

Atomii elementelor grupei a V-a principale tind, însă, să-şi completeze stratul electronic exterior prin formare de *legături covalente*.

În mod obişnuit, conform regulii octetului, atomii elementelor grupei a V-a pot forma trei covalenţe; compuşii respectivi au formula generală XR_3. La formarea covalenţelor participă cei trei electroni *p*.

Cum regula octetului se aplică riguros la a doua perioadă mică, azotul poate fi numai tricovalent.

În cazuri speciale, din cauza existenţei perechii de electroni neparticipanţi s^2, atomii elementelor grupei pot forma şi combinaţii în care sînt legaţi coordinativ, avînd rol de *donori* de electroni. Această proprietate este pronunţată la azot. (Omologii azotnlui pot avea rol şi de acceptori de electroni).

O dată cu creşterea volumului atomic creşte şi valoarea maximă a numărului de coordinaţie a acestor elemente. Regula octetului, valabilă riguros la azot, limitează numărul de coordinaţie al acestui element la patru. La fosfor, arsen şi uneori la antimoniu, numărul maxim de coordinaţie este cinci, de exemplu în halogenuri (PF_5, PCl_5, AsF_5, SbF_5). Antimoniul şi bismutul formează complecşi în care numărul lor de coordinaţie se ridică chiar la şase, de exemplu în $[Sb(OH)_6]K$ şi $[BiJ_6]K_2$.

Proprietăţile fizice ale elementelor grupei a V-a principale sînt arătate în tabela 34.

Tabela 34

Caracteristicile elementelor din grupa a V-a principală a sistemului periodic

Caracteristici	Azot N	Fosfor P	Arsen As	Antimoniu Sb	Bismut Bi
Numărul atomic	7	15	33	51	83
Configuraţia electronică exterioară	$2s^2\ 2p^3$	$3s^2\ 3p^3$	$4s^2\ 4p^3$	$5s^2\ 5p^3$	$6s^2\ 6p^3$
Masa atomică	14,007	30,974	74,922	121,75	208,98
Densitatea (s), g/cm³	0,96	1,82	5,72	6,69	9,80
Punctul de topire, °C	−210,0	44,1	817 (36 at)	630,5	271,0
Punctul de fierbere, °C	−195,8	280	633	1 640	1 560
Potenţialul de ionizare, eV	14,54	11,0	10,0	8,64	8,0
Electronegativitatea (Pauling),	3,0	2,1	2,0	1,9	1,9
Raza de covalenţă, Å	0,74	1,10	1,21	1,41	1,52
Raza ionică (pt. X^{3-}), Å	1,71	2,12	2,22	2,45	—

Omologii azotului au proprietatea de a exista sub formă de mai multe modificaţii alotropice, dintre care, la arsen, antimoniu şi bismut, modificaţia alotropică obişnuită este cea metalică.

Azotul are molecula biatomică; în stare gazoasă, fosforul, arsenul şi antimoniul au molecula formată din patru atomi; molecula de bismut este biatomică. În stare solidă, fosforul, arsenul şi antimoniul au atît structură tetraedrică (P_4, As_4, Sb_4), cît şi structură metalică; bismutul are numai structură metalică.

Cu hidrogenul, elementele grupei a V-a formează combinaţii de tipul XH_3, unde X reprezintă elementul grupei, adică NH_3, PH_3, AsH_3 etc. În timp ce combinaţiile cu hidrogenul ale elementelor grupei a VII-a (hi-

dracizii halogenați) au caracter puternic acid, iar cele din grupa a VI-a, caracter slab acid (ca de exemplu H_2S), combinațiile cu hidrogenul ale elementelor grupei a V-a nu mai au caracter acid[1]) (NH_3 este o bază slabă).

Stabilitatea hidrurilor este din ce în ce mai mică la ultimele elemente ale grupei : amoniacul, NH_3, este un compus stabil, pe cînd hidrura de bismut, BiH_3, este atît de nestabilă, încît a fost obținută cu greu.

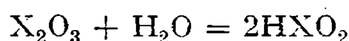
Aceasta reiese, de altfel, din căldurile de formare ale acestor hidruri ;

Hidrura		NH_3	PH_3	AsH_3	SbH_3
Căldura de formare, kcal/mol	l	−11	−6	43	35
	g	−16,07	−2,3	43,6	81,8

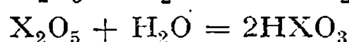
Molecula de NH_3 poate adiționa un ion de hidrogen, formînd radicalul amoniu, care în soluție formează ionul pozitiv monovalent NH_4^+. Această manifestare este mai puțin accentuată la PH_3, care formează radicalul fosfoniu PH_4, și nu se mai întîlnește la celelalte elemente. În aceste combinații, numărul de coordinație al azotului și fosforului este patru.

Cu oxigenul, elementele grupei a V-a principale formează combinații de tipul X_2O_3 și X_2O_5, care sînt anhidride. Astfel, N_2O_3 este anhidrida azotoasă și N_2O_5 — anhidrida azotică ; P_2O_3 — anhidrida fosforoasă și P_2O_5 — anhidrida fosforică etc.

Acizii corespunzători sînt de tipul HXO_2 și HXO_3 :



$$X_2O_3 + H_2O = 2HXO_2$$

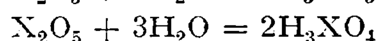


$$X_2O_5 + H_2O = 2HXO_3$$

(de exemplu HNO_2 și HNO_3) sau de tipul H_3XO_3 și H_3XO_4 :



$$X_2O_3 + 3H_2O = 2H_3XO_3$$



$$X_2O_5 + 3H_2O = 2H_3XO_4$$

(de exemplu H_3AsO_3 și H_3AsO_4).

Tăria acizilor în care elementul are număr de oxidare cinci se micșorează o dată cu creșterea numărului atomic al elementului :

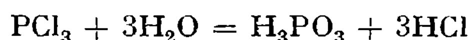
HNO_3	H_3PO_4	H_3AsO_4	$H[Sb(OH)_6]$	$Bi_2O_5 \cdot H_2O$(?)
acid azotic	acid fosforic	acid arsenic	acid antimonic	acid bismutic (?)

Astfel, acidul azotic este un acid tare, acidul fosforic un acid de tărie mijlocie, iar acidul arsenic și acidul antimonic sînt acizi slabi (cunoscuți numai în soluție sau ca săruri). Compoziția acidului bismutic nu este cunoscută (există însă săruri care derivă de la acest acid).

Cu creșterea numărului atomic crește și caracterul electropozitiv al elementelor grupei a V-a principale. Astfel N_2O_3 și P_2O_3 sînt anhidride acide, pe cînd As_2O_3 și Sb_2O_3 au caracter amfoter, iar Bi_2O_3 este un oxid cu caracter bazic pronunțat.

[1]) Din această cauză, formulele lor nu se scriu cu hidrogenul înainte, ca la acizi (de exemplu : NH_3 și nu H_3N ; PH_3 și nu H_3P).

Intensificarea caracterului electropozitiv se manifestă și în ce privește acțiunea apei asupra derivaților halogenați. De exemplu, triclorura de fosfor este total hidrolizată în acid fosforos și acid clorhidric :



$$PCl_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HCl$$

Triclorura de arsen, $AsCl_3$, este parțial hidrolizată datorită reacției în sens contrar (hidroxidul de arsen rezultat are caracter amfoter). Hidroliza triclorurii de antimoniu, $SbCl_3$, și a triclorurii de bismut, $BiCl_3$, se oprește la o etapă intermediară, cu formarea unor săruri ale oxidului de antimoniu sau de bismut, $[SbO]^+$ sau $[BiO]^+$, în soluție rămînînd o cantitate de ioni Sb^{3+} și Bi^{3+}.

Unele elemente ale grupei pot manifesta și alte grade de oxidare față de oxigen; astfel, azotul formează combinații cu oxigenul în care are numerele de oxidare de la +1 la +5.

Ca și la elementele altor grupe principale ale sistemului periodic, primul element (azotul) și ultimul element (bismutul) din grupă manifestă proprietăți oarecum diferite de fosfor, arsen și antimoniu. Astfel, azotul este mai puțin reactiv, derivații lui trihalogenați sînt instabili, nu poate forma derivați pentahalogenați etc.

AZOTUL, N

Răspîndire în natură. Azotul este foarte răspîndit în natură. În stare liberă intră în compoziția aerului în proporție de 4/5.

Aerul. Pînă la descoperirea oxigenului se presupunea că aerul este o substanță unitară. Abia în 1777 s-a ajuns la concluzia că aerul trebuie să fie un amestec de două gaze: oxigen și azot, gaze denumite astfel de către *Lavoisier,* care prin experiența lui istorică — oxidarea mercurului în retortă — a demonstrat că aerul este un amestec alcătui din 1/5 oxigen și 4/5 azot.

Faptul că aerul este un amestec format din oxigen și azot se mai poate demonstra aprinzînd (cu o vergea de sticlă încălzită) o bucățică de fosfor într-o capsulă de porțelan, așezată pe un dop de plută ce plutește pe apă, într-un cristalizor, totul fiind acoperit cu un clopot de sticlă (fig. 144).

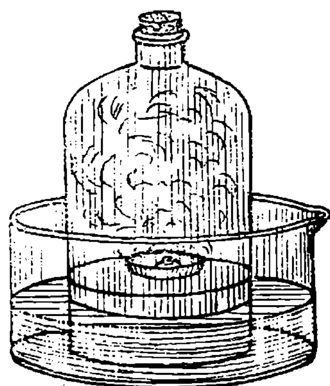


Fig. 144. Arderea fosforului în aer.

Tabela 35

Compoziția aerului

	Gazul	% de volum	% de masă
	Azot	78,095	75,525
	Oxigen	20,939	23,140
	Bioxid de carbon	0,031	0,047
Gaze rare	Argon	0,934	
	Neon	$18 \cdot 10^{-4}$	
	Heliu	$5 \cdot 10^{-4}$	
	Kripton	$1 \cdot 10^{-4}$	
	Xenon	$1 \cdot 10^{-5}$	

După ce pentoxidul de fosfor rezultat prin arderea fosforului se dizolvă în apa din cristalizor (formînd acidul fosforic), se poate constata că nivelul apei s-a ridicat cu 1/5 din volumul ocupat înainte de aerul din clopot. Introducînd o lumînare aprinsă sub clopot, lumînarea se stinge, dovedind prin aceasta prezența numai a azotului.

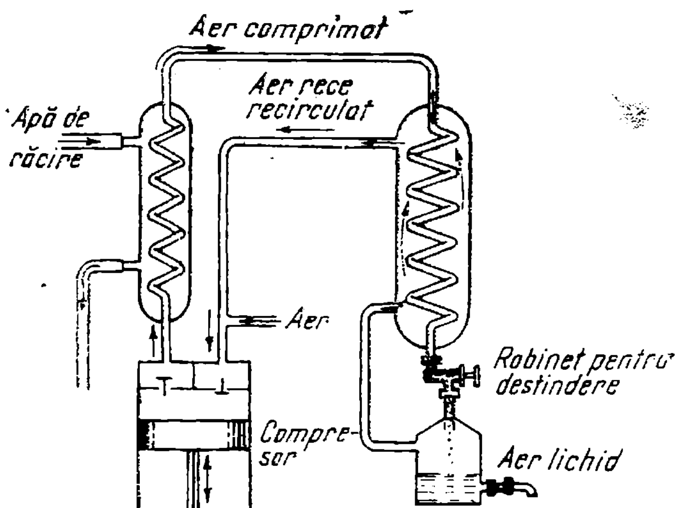


Fig. 145. Schema lichefierii aerului (după Linde).

Componente ale aerului sînt și gazele rare. În aer se mai găsesc de asemenea cantități mici de bioxid de carbon și vapori de apă, în proporții diferite, după localitate. Astfel, aerul din vecinătatea unei ape este mai bogat în vapori de apă, după cum cel de lîngă centrele industriale este mai bogat în bioxid de carbon. În tabela 35 este indicată compoziția aerului uscat, la o înălțime nu prea mare de la pămînt (compoziția aerului variază cu înălțimea).

Aerul mai poate conține și cantități variabile de praf, urme de bioxid de sulf și de hidrogen sulfurat, cum și bacterii.

Aerul este fără miros, fără gust și fără culoare. Privit în strat gros, el pare albastru.

Densitatea aerului a fost luată ca unitate pentru densitățile gazelor. Un litru de aer uscat, la 0°C, cîntărește 1,293 g.

Presiunea pe care o exercită aerul asupra pămîntului — presiunea atmosferică — echilibrează o coloană de mercur cu înălțimea de 760 mm.

Aerul este rău conducător de căldură și de electricitate, mai ales cînd este uscat. El poate fi lichefiat, prin răcire la o temperatură foarte joasă. Aceasta se realizează pe baza principiului fizic că atunci cînd un gaz trece de la o presiune mare la o presiune mică, deci cînd se destinde, el se răcește (slăbirea forțelor de atracție intermoleculară necesită energie). Deoarece dintr-o singură dată nu se ajunge la temperatura destul de scăzută pentru lichefiere, operația se repetă de mai multe ori (fig. 145).

Aerul lichid este incolor și transparent; el are densitatea apropiată de a apei. Nefiind o substanță unitară, nu are un punct de fierbere fix. (Separarea oxigenului și azotului din aerul lichid se bazează tocmai pe diferența între punctele lor de fierbere.)

Din cauza temperaturii de fierbere foarte joase a componentelor, aerul lichid lăsat descoperit se evaporă violent. Substanțele ținute în aer lichid își schimbă brusc proprietățile. Astfel, frunzele sau florile plantelor, cufundate în aer lichid, devin casante ca și sticla, mercurul se solidifică imediat, plumbul capătă la lovire un sunet clar și metalic, obiectele de cauciuc devin atît de fragile încît lovite ușor se sparg în țăndări etc. Transformările pe care le suferă corpurile cufundate în aerul lichid sînt trecătoare; îndată ce corpurile se încălzesc, ele își redobîndesc proprietățile lor anterioare.

Proprietățile chimice ale aerului sînt cele ale gazelor din care este format. Rolul principal îl are oxigenul, care își păstrează în amestec toate proprietățile lui, moderate în măsura diluării sale cu azot. Rolul secundar îl deține azotul, care este necesar vegetației. În al treilea rînd vine bioxidul de carbon, care are și el un rol în nutriția plantelor. Vaporii de apă păstrează condițiile de umiditate pentru viața animalelor și vegetalelor. Microorganismele care se găsesc în aer determină descompunerea materiilor organice, transformîndu-le în bioxid de carbon, apă și amoniac (proces numit *fermentație*) etc.

Aerul servește la respirația animalelor și plantelor, datorită oxigenului și bioxidului de carbon pe care le conține. Unele plante și bacterii folosesc chiar și azotul din aer. Aerul are însă și însemnate întrebuințări industriale: el este materia primă a multor ramuri din industria chimică. Astfel, el se folosește în mod curent pentru prepararea oxigenului și a azotului, cum și a gazelor rare, la prepararea unor oxizi ca: miniul (oxid de plumb), albul de zinc (oxid de zinc) etc., la prăjirea unor minereuri cu sulf ca, de exemplu, pirita din care se obțin cantități mari de bioxid de sulf, materie primă pentru prepararea acidului sulfuric. În siderurgie

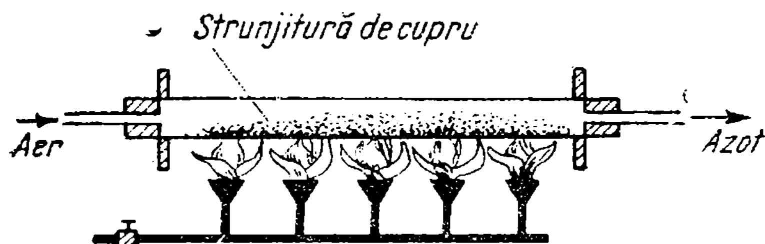


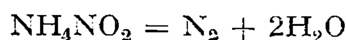
Fig. 146. Obținerea azotului din aer, în laborator.

și în metalurgia cuprului se folosese de asemenea cantități importante de aer. Întreținînd arderea, datorită oxigenului pe care îl conține, aerul constituie un factor important la iluminat și încălzit.

Azotul se întîlnește în natură și sub formă de combinații, ca de exemplu azotatul de potasiu, KNO_3, cunoscut curent sub numele de *silitră*, și azotatul de sodiu, $NaNO_3$, numit și *salpetru* (de Chili), formați prin descompunerea substanțelor de origine animală și vegetală.

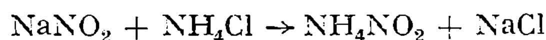
Deoarece face parte din compoziția proteinelor, azotul este un component indispensabil organismelor.

Preparare. Azotul pur se obține din aer sau din substanțe care îl conțin și care se pot descompune ușor, de exemplu azotitul de amoniu :



$$NH_4NO_2 = N_2 + 2H_2O$$

În *laborator*, în loc de azotit de amoniu se folosește un amestec de soluții de azotit de sodiu și clorură de amoniu, din a căror reacție rezultă parțial azotit de amoniu :



$$NaNO_2 + NH_4Cl \rightarrow NH_4NO_2 + NaCl$$

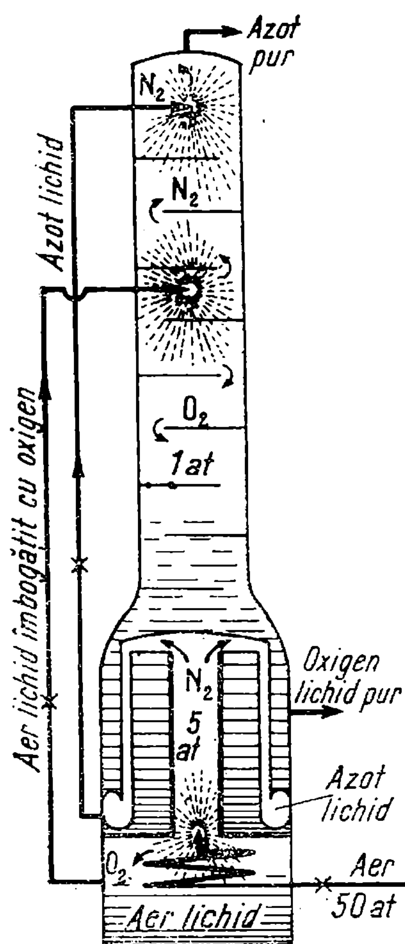
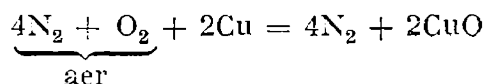


Fig. 147. Coloană de lichefiere și distilare fracționată a aerului.

Un alt procedeu de laborator pentru obținerea azotului din aer constă în trecerea unui curent de aer printr-un tub de sticlă umplut cu strunjitură de cupru și încălzit la roșu (fig. 146). Cuprul se combină cu oxigenul din aer, transformîndu-se în oxid de cupru, conform reacției :



$$\underbrace{4N_2 + O_2}_{\text{aer}} + 2Cu = 4N_2 + 2CuO$$

Azotul pus în libertate poate fi captat într-un vas.

Industrial, azotul se obține o dată cu oxigenul prin lichefierea și distilarea fracționată a aerului lichid. În acest scop se folosește o coloană specială. Aerul uscat, comprimat și răcit la —170°C, este supus unei detente de la 50 at la 5 at. La baza coloanei se adună aer lichefiat bogat în oxigen, care este constituentul mai puțin volatil; azotul, sub formă gazoasă, se ridică în coloană, străbate două refrigerente și, sub formă lichidă, se colectează în rezervorul central de la baza coloanei la —183°C, sub 5 at (fig. 147). De aici este recirculat spre vîrful coloanei unde se produce din nou o detentă, de la 5 at la 1 at; fracțiunea gazoasă,

formată din azot practic pur, părăseşte coloana printr-o conductă din vîrf. Lichidul rămas curge prin talere, se îmbogăţeşte din ce în ce în oxigen şi se adună sub formă de oxigen lichid, aproape pur, în alt refrigerent, de unde poate fi evacuat prin detentă, sub formă gazoasă.

Azotul rămas după îndepărtarea oxigenului mai conţine şi gazele inerte existente în atmosferă.

Azotul se păstrează şi se transportă comprimat la 150 at în tuburi de oţel.

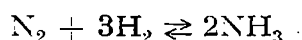
Proprietăţi fizice. Azotul este un gaz incolor, fără miros, mai uşor decît aerul. În apă se dizolvă mai puţin decît oxigenul (la 0°C, 1 l apă dizolvă 23,2 ml azot). Azotul nu întreţine arderea şi deci nici viaţa; din această cauză poartă numele de azot (de la cuvîntul grecesc *azotos* = fără viaţă). Vechea lui denumire este însă *nitrum*, adică generator de nitru (silitră); de aceea i se mai spune şi *nitrogen*, iar simbolul lui a rămas N.

Structura moleculei de azot. Molecula azotului este biatomică, atomii de azot fiind legaţi între ei prin trei perechi de electroni, :N:::N: Distanţa între nuclee este 1,09 Å (v. fig. 63). Disocierea moleculei, chiar la temperaturi înalte, se face foarte greu: energia de disociere a moleculei de azot în atomi este de 225,2 kcal/mol (pe cînd, de exemplu, a oxigenului este 117,2 kcal/mol; a hidrogenului, 102,72 kcal/mol şi a clorului este 57,08 kcal/mol).

Dacă se trece azotul sub presiune redusă printr-un arc electric la o tensiune mare, se formează azot activ. Se pare că acesta este alcătuit din atomi de azot şi molecule activate. Recombinarea atomilor în molecule este însoţită de o luminiscenţă galbenă.

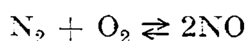
Proprietăţi chimice. Din cauza stabilităţii moleculei (datorită celor trei legături covalent ale sale) azotul are o reactivitate foarte mică. Reactivitatea lui poate fi mărită prin ridicarea temperaturii.

Cu hidrogenul se combină direct în condiţii anumite pentru a forma amoniac (de exemplu la 500°C, sub presiune şi în prezenţă de catalizatori):



$$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3$$

La temperaturi înalte echilibru este deplasat spre stînga. Azotul se combină şi cu oxigenul, formînd monoxid de azot:



$$N_2 + O_2 \rightleftarrows 2NO$$

Această reacţie are loc la temperatura arcului electric; cu scăderea temperaturii, echilibrul se deplasează spre stînga.

Prin combinarea azotului cu unele metale rezultă *nitruri*. Nitrura de litiu, Li_3N, se formează la temperatură obişnuită; nitrurile metalelor alcalino-pămîntoase se formează la 300 — 400°C; nitrura de magneziu, Mg_3N_2, la 600°C etc.

Întrebuințări. Azotul are unele întrebuințări industriale. Trebuie amintită folosirea lui la prepararea amoniacului, cum și la prepararea acidului azotic.

Peste 80 % din producția mondială de azot este destinată agriculturii pentru prepararea unor îngrășăminte, ca de exemplu cianamida de calciu, $CaCN_2$.

Datorită însușirii lui de a fi o substanță aproape inertă, azotul se folosete la umplerea becurilor electrice (aerul este înlocuit cu atmosferă de azot, pentru a împiedica oxidarea și deci arderea filamentului), ca mediu pentru efectuarea unor reacții, la transvazarea unor lichide inflamabile, ca benzina, eterul (acestea sînt împinse cu azot comprimat, deoarece azotul nu formează amestec exploziv cu vaporii lichidelor inflamabile, așa cum se formează cu aerul) etc.

COMBINAȚIILE AZOTULUI

Atomul de azot avînd pe stratul electronic exterior cinci electroni, în combinațiile cu hidrogenul și cu metalele el își completează octetul electronic, adică este tricovalent; în combinațiile cu oxigenul participă complet sau parțial cu electronii stratului exterior, — electronii de valență (fiind tricoordinat sau tetracoordinat). Diferitele numere de oxidare pe care le poate manifesta azotul în combinațiile sale sînt următoarele:

Număr de oxidare	+5	+4	+3	+2	+1	0	−1	−2	−3
Exemple de combinații	N_2O_5 HNO_3	NO_2	N_2O_3 HNO_2	NO	N_2O	N_2	NH_2OH	H_2N-NH_2	NH_3

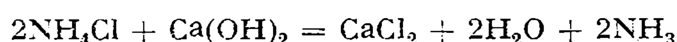
COMBINAȚIILE AZOTULUI CU HIDROGENUL

Azotul formează mai multe combinații cu hidrogenul: *amoniacul*, NH_3, *acidul azothidric*, HN_3, (ale cărui săruri se numesc *azide*) și *hidrazina*, N_2H_4. Dintre acestea, cea mai importantă combinație este amoniacul.

AMONIACUL, NH_3

Amoniacul se formează prin descompunerea multor substanțe organice care conțin azot; de aceea se găsește și în natură sub formă de săruri de amoniu, însă în cantități foarte mici.

Preparare. În *laborator*, amoniacul se prepară de obicei din săruri de amoniu, prin tratare cu baze tari, de exemplu prin reacția între clorura de amoniu și hidroxidul de calciu:



$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 = CaCl_2 + 2H_2O + 2NH_3$$

Prepararea se poate face fie în eprubetă, fie într-un balon de sticlă, atunci cînd se urmăreşte obţinerea unor cantităţi mai mari de amoniac în stare gazoasă (fig. 148).

Pentru colectarea amoniacului se foloseşte un vas uscat ţinut cu gura în jos, amoniacul fiind mai uşor decît aerul. Cum amoniacul se foloseşte însă de obicei sub formă de soluţie, gazul preparat este trecut prin mai multe vase cu apă distilată, în care se dizolvă şi formează soluţia de amoniac.

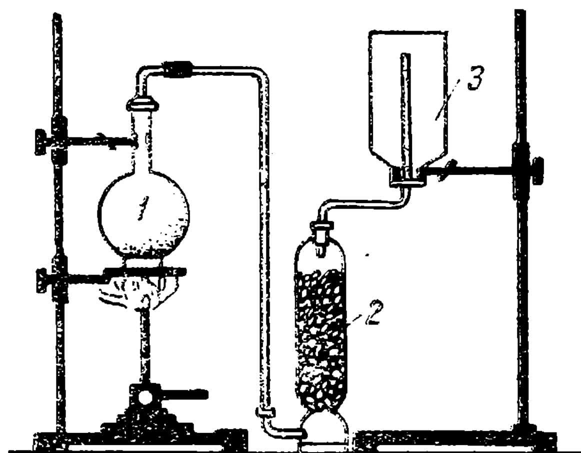


Fig. 148. Prepararea amoniacului în laborator:
1 – balon cu NH_4Cl şi $Ca(OH)_2$; *2* – vas de uscare cu calce sodată; *3* – vas pentru colectarea amoniacului gazos.

În *industrie*, amoniacul se obţine în general prin sinteză sau din apele amoniacale de la cocserii.

Reacţia de formare a amoniacului prin *sinteză* este reversibilă:



$$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3;\ \Delta H = -11{,}05 \text{ kcal/mol}$$

Cum ea are loc cu degajare de căldură şi reducere de volum (din 1 vol. N_2 şi 3 vol. H_2 rezultă 2 vol. NH_3), conform principiului lui Le Chatelier, temperaturile joase şi presiunile înalte deplasează echilibrul spre formarea amoniacnlui. Totuşi, temperaturile joase reduc viteza de reacţie a formării amoniacului. Pentru ca viteza de reacţie să fie potrivită, se folosesc catalizatori formaţi din oxid de fier cu adaosuri de substanţe active, pe suport poros.

În industrie, azotul necesar fabricării amoniacului se obţine din aer prin îndepărtarea oxigenului (aceasta se poate realiza prin combinarea oxigenului cu hidrogenul prin ardere, sau prin distilarea fracţionată a aerului lichid).

Hidrogenul se obţine fie pe cale electrolitică (electroliza apei sau a unei soluţii apoase de clorură de sodiu), fie prin oxidare cu oxigen sau cu vapori de apă a unor combustibili (cărbuni, fracţiuni petroliere, gaze de rafinărie şi mai ales gaze naturale).

În ţara noastră, întreaga producţie de amoniac de sinteză se bazează pe gazul metan ca materie primă. De altfel, prima instalaţie de amoniac de sinteză din Europa a fost construită în România, la Tîrnăveni, în anul 1936 (şi a funcţionat pînă în anul 1954).

Fabricarea amoniacului de sinteză cuprinde ca faze principale: producerea gazului de sinteză şi sinteza propriu-zisă a amoniacului.

Procedeul cel mai economic de utilizare a gazului metan la obţinerea gazului de sinteză folosit apoi la fabricarea amoniacului este *conversia catalitică cu abur*, la presiune pînă la 30 at, urmată de ardere finală şi conversia oxidului de carbon. În anumite cazuri prezintă interes şi procedeul de conversie a metanului cu oxigen, adică *oxidarea parţială* (fig. 149).

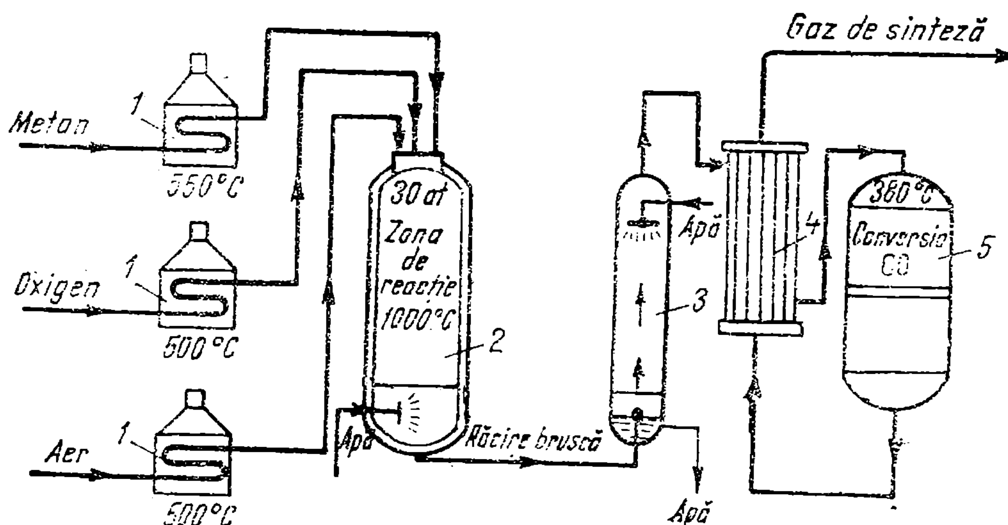


Fig. 149. Schema de principiu a procesului de conversie catalitică cu oxigen a gazului metan:
1 – preîncălzitoare; 2 – reactor; 3 – scruber; 4 – schimbător de căldură; 5 – turn de conversie.

Gazul de sinteză cu conținut de $3H_2 : 1N_2$, înainte de a intra în circuitul preparării amoniacului trebuie purificat de resturile de CO_2, CO și O_2 și apoi comprimat în coloana de sinteză. Toate procedeele actuale folosesc coloane de sinteză cu catalizatori de fier, unde se produce combinarea hidrogenului cu azotul, temperatura fiind de 400—650°C. În fig. 150 se arată schema tehnologică de principiu pentru sinteza amoniacului, așa cum există la unele fabrici de la noi din țară. Amestecul de azot-hidrogen, care nu a reacționat la prima trecere prin coloana de sinteză, este recirculat și introdus din nou, o dată cu o nouă cantitate de gaz de sinteză. Presiunile de sinteză uzuale sînt 300—325 at; în ultimul timp se manifestă însă o tendință spre presiuni mai mari, de 450 at și chiar 600 at. (Avantajul prin-

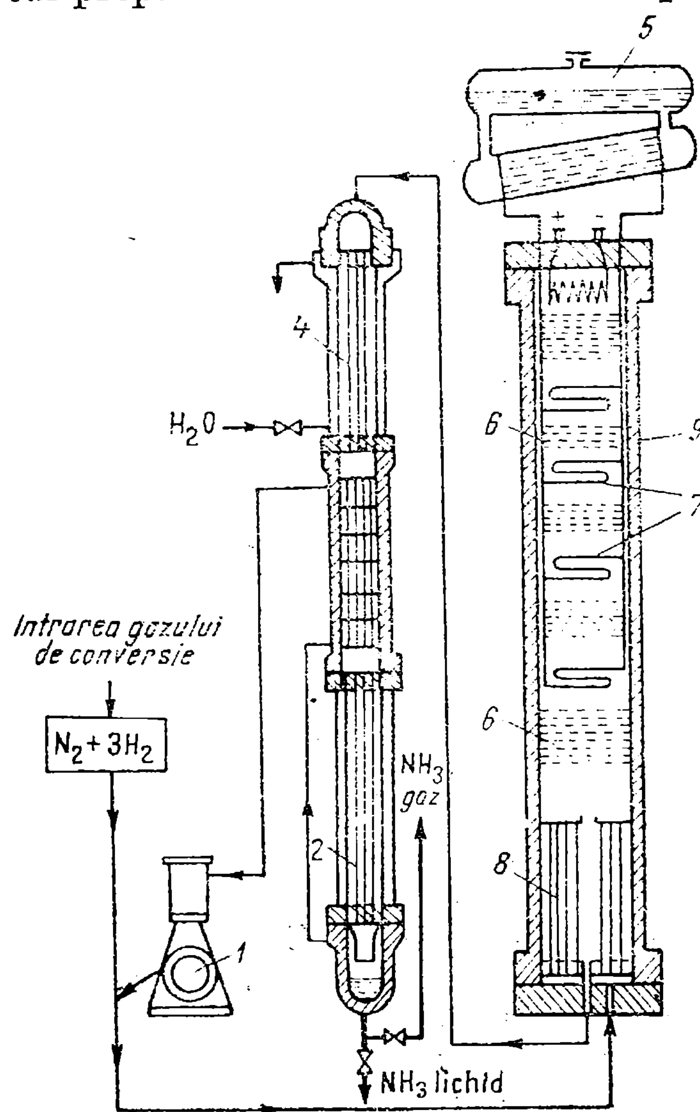


Fig. 150. Schema tehnologică pentru sinteza amoniacului (după procedeul Fauser-Montecatini):
1 – pompă de circulație; 2 – răcitor cu amoniac; 3, 8 – schimbătoare de căldură; 4 – răcitor cu apă; 5 – cazan cu abur; 6 – coloană cu catalizator; 7 – serpentine de răcire; 9 – coloană de sinteză.

cipal al presiunilor înalte este obținerea de amoniac lichefiat fără a mai fi necesare instalații speciale de lichefiere.) Există însă și procedee care folosesc pentru sinteza amoniacului presiuni pînă la 1 000 at.

La noi în țară sinteza amoniacului se realizează la presiune de circa 325 at (Combinatele chimice Făgăraș, Victoria, Piatra Neamț, Tg. Mureș și Craiova) sau la 450 at (Tr. Măgurele).

O altă metodă pentru obținerea amoniacului este extragerea lui din apele amoniacale rămase de la fabricarea gazului de iluminat și a cocsului (prin distilarea huilei). El provine din azotul existent în cărbunele de pămînt (1 — 2 %), din care, în timpul cocsificării, este pus în libertate fie ca azot, fie ca amoniac. Prin spălarea gazelor de cocserie cu apă, amoniacul trece în soluție formînd apele amoniacale. Ele conțin gudroane, hidrogen sulfurat, amoniac (sub formă de diferite săruri de amoniu: carbonat, sulfat, clorură etc.). Prin încălzirea acestor ape se degajă amoniacul rezultat prin hidroliza sărurilor de amoniu (fig. 151); restul de amoniac se separă prin tratarea apelor amoniacale cu lapte de var.

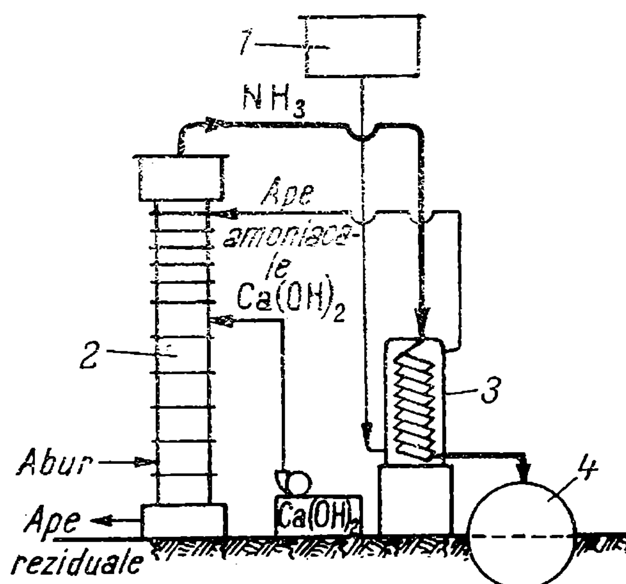


Fig. 151. Obținerea amoniacului din ape amoniacale:

1 – rezervor de ape amoniacale de la distilarea cărbunilor; *2* – coloană de distilare; *3* – răcitor; *4* – rezervor de amoniac.

Amoniacul lichefiat sub presiune se transportă în cisterne-vagoane sau în butelii de oțel; soluția se păstrează în damigene de sticlă sau în rezervoare de oțel.

Proprietăți fizice. Amoniacul este un gaz fără culoare, cu gust arzător și cu miros caracteristic. Este de aproape două ori mai ușor decît aerul. (Are densitatea 0,596.) La temperatura obișnuită (20°C), supus unei presiuni de numai 8,5 at, se lichefiază și trece într-un lichid incolor, cu punct de fierbere — 33,4°C. Trecerea amoniacului lichid în stare de vapori necesită multă căldură (căldura latentă de vaporizare este de 327 cal/g); de aceea, vaporizarea amoniacului este însoțită de o puternică scădere de temperatură, proprietate importantă pentru întrebuințarea amoniacului în industria frigului.

Căldura mare de vaporizare a amoniacului se datorește faptului că amoniacul în stare lichidă, ca și apa, se găsește în formă asociată $(NH_3)_n$, pe cînd în stare de vapori este monomolecular. Trecerea amoniacului din forma de molecule asociate în forma monomoleculară, în timpul vaporizării, necesită un consum mare de căldură.

Amoniacul lichid se aseamănă în comportare cu apa; este un bun dizolvant pentru multe săruri (acestea disociază în amoniac lichid).

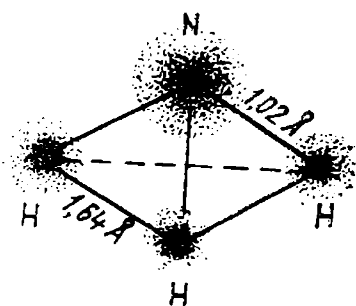


Fig. 152. Structura moleculei de amoniac.

Amoniacul este foarte solubil în apă; soluția obținută are caracter bazic. Astfel, dacă un balon umplut cu amoniac (v. fig. 130) și închis cu un dop străbătut de un tub de sticlă efilat, se răstoarnă, astfel încît capătul efilat al tubului de sticlă să intre în apa dintr-un cristalizator (în prealabil colorată în roșu cu cîteva picături de soluție de turnesol slab acidulată), apa din cristalizator țîșnește în balon, dovedind solubilitatea mare a amoniacului; în același timp își schimbă culoarea din roșu în albastru, dovedind caracterul bazic al soluției de amoniac.

Pe măsură ce temperatura crește, solubilitatea amoniacului scade. Astfel, pe cînd la 0°C, un volum de apă poate dizolva 1 176 vol. amoniac, la 20°C, dizolvă 702 vol., iar la 70°C, soluția pierde tot amoniacul.

Cu cît soluția este mai concentrată în amoniac, cu atît densitatea ei este mai mică. Soluția ce conține 25% NH_3 (soluția saturată) are densitatea 0,910.

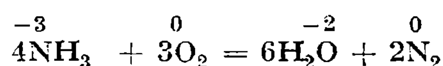
Structura moleculei de amoniac. Molecula de amoniac are formă de piramidă, nucleele celor trei atomi de hidrogen găsindu-se în vîrfurile unui triunghi echilateral, iar nucleul atomului de azot deasupra centrului planului format de aceste nuclee (fig. 152). Momentul electric μ este 1,46 D.

Proprietăți chimice. Amoniacul este un compus stabil la temperatură obișnuită. Sub acțiunea scînteilor electrice sau în contact cu catalizatori, la încălzire, se descompune parțial în componente:



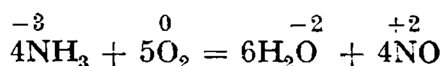
$$2NH_3 \rightleftarrows N_2 + 3H_2$$

Amoniacul nu arde în aer, dar arde în oxigen; rezultă apă și azot:



$$4\overset{-3}{N}H_3 + 3\overset{0}{O}_2 = 6H_2\overset{-2}{O} + 2\overset{0}{N}_2$$

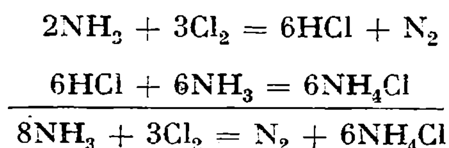
În prezență de catalizatori (platină) și prin încălzire (300 — 500°C), oxidarea amoniacului duce la formare de oxizi de azot:



$$4\overset{-3}{N}H_3 + 5\overset{0}{O}_2 = 6H_2\overset{-2}{O} + 4\overset{+2}{N}O$$

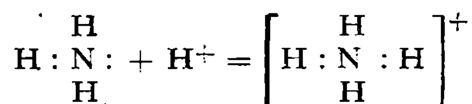
reacție importantă pentru prepararea acidului azotic. Prin urmare, azotul, de la numărul de oxidare —3, prin cedare de trei (respectiv cinci) electroni, se oxidează la numărul de oxidare 0 (respectiv + 2), în timp ce oxigenul, de la numărul de oxidare 0 este redus la numărul de oxidare —2.

Oxidanți puternici, cum sînt apa oxigenată, halogenii, oxidează amoniacul în soluție apoasă. De exemplu:

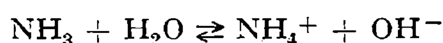


$$2NH_3 + 3Cl_2 = 6HCl + N_2$$
$$6HCl + 6NH_3 = 6NH_4Cl$$
$$8NH_3 + 3Cl_2 = N_2 + 6NH_4Cl$$

Întrucît în molecula de amoniac, atomul de azot dispune de o pereche de electroni neparticipanţi, el poate adiţiona un ion de hidrogen formînd *onul de amoniu*, NH_4^+



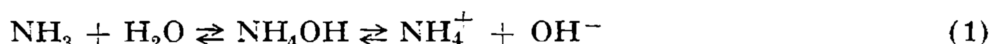
Această proprietate explică formarea hidroxidului de amoniu la dizolvarea amoniacului în apă :



$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

Existenţa unei reacţii chimice între amoniac şi apă este dovedită de degajarea de căldură care însoţeşte dizolvarea amoniacului în apă (8,4 kcal/mol NH_3). Deoarece apa disociază foarte puţin, în soluţie există un număr mic de ioni de hidrogen şi deci echilibrul este puternic deplasat spre stînga. Numărul mic de ioni NH_4^+ şi OH^- din soluţie explică astfel caracterul bazic, dar slab, al soluţiei de amoniac în apă.

Iniţial s-a considerat că în soluţie au loc simultan două reacţii în echilibru : formarea hidroxidului de amoniu şi disociaţia acestuia în ioni :



$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \quad (1)$$

Combinaţiile de amoniu sînt foarte asemănătoare cu combinaţiile metalelor alcaline, cationul de amoniu NH_4^+ avînd în combinaţiile lui acelaşi rol ca şi cationul unui metal alcalin (de exemplu sărurile de amoniu sînt izomorfe cu sărurile de potasiu). Faptul că soluţia apoasă de amoniac are un caracter slab bazic ($K = 1{,}75 \cdot 10^{-2}$), pe cînd soluţiile de hidroxizi alcalini sînt baze tari, a sugerat ideea că prin dizolvarea amoniacului în apă se formează un *hidrat de amoniac* şi nu hidroxidul de amoniu :



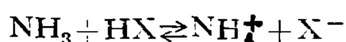
$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_3 \cdot H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \quad (2)$$

În sprijinul acestei teorii vine faptul că din soluţii apoase de amoniac, la temperaturi joase, a fost separat hidratul $NH_3 \cdot H_2O$. De altfel, hidroxidul de amoniu, NH_4OH, datorită structurii moleculei lui nu poate exista în formă nedisociată. (Azotul poate fi maximum tetracovalent şi nu pentacovalent, cum ar corespunde formulei NH_4OH.)

Hidratul de amoniac disociază în mică măsură conform reacţiei (2) şi deci este o bază slabă.

Hidroxidul de amoniu, prin faptul că există practic total disociat, trebuie considerat o bază tare ; ionii lui se găsesc însă în concentraţie redusă în soluţie, din cauza deplasării spre stînga a echilibrului reacţiei (2).

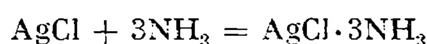
Combinaţii de amoniu se formează nu numai cu apa, ci şi cu substanţele care cedează protoni, cum sînt acizii. Dacă acidul se notează cu HX, reacţia se poate scrie în forma generală :



$$NH_3 + HX \rightleftharpoons NH_4^+ + X^-$$

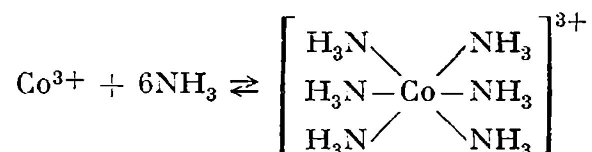
Reacţiile de formare a sărurilor de amoniu sînt puternic exoterme şi reversibile.

Amoniacul manifestă tendinţa de a se coordina cu un mare număr de molecule saturate. În modul acesta pot rezulta *amoniacaţii*, în care amoniacul este alipit la o sare (ca şi apa în hidraţi), ca de exemplu :



$$AgCl + 3NH_3 = AgCl \cdot 3NH_3$$

sau *amminele*, în care amoniacul este parte integrantă a constituției unei combinații complexe, ca de exemplu :

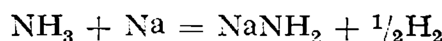


$$Co^{3+} + 6NH_3 \rightleftarrows \left[\begin{matrix} H_3N & & NH_3 \\ H_3N & -Co- & NH_3 \\ H_3N & & NH_3 \end{matrix}\right]^{3+}$$

Datorită perechii de electroni neparticipanți la atomul de azot, acesta are rol de donor de electroni.

Soluția de amoniac reacționează cu cuprul în prezența oxigenului din aer și formează *licoarea lui Schweitzer*, un bun dizolvant al celulozei.

Deși amoniacul nu are proprietăți acide, atomii de hidrogen din molecula lui pot fi înlocuiți cu metale și rezultă : *amide*, *imide* și *nitruri*, după cum sînt înlocuiți unul, doi sau toți trei atomii de hidrogen. De exemplu, prin trecerea unui curent de amoniac peste sodiu metalic rezultă amida de sodiu :



$$NH_3 + Na = NaNH_2 + {}^1/_2H_2$$

Nitrurile se obțin de obicei direct din elemente, la temperatură înaltă.

Întrebuințări. Amoniacul este întrebuințat în industrie în stare gazoasă, cum și în stare de soluție, numită tot amoniac. El este o importantă materie primă pentru fabricarea altor produse chimice. Astfel, folosește la fabricarea acidului azotic, la fabricarea carbonatului de sodiu după procedeul cu amoniac, la fabricarea unor îngrășăminte, de exemplu a sărurilor de amoniu sau a ureei, $CO(NH_2)_2$, care, pe lîngă că este un îngrășămînt de valoare, constituie materia primă pentru fabricarea unor materiale plastice și fibre sintetice.

Amoniacul lichefiat poate fi folosit și direct ca îngrășămînt agricol.

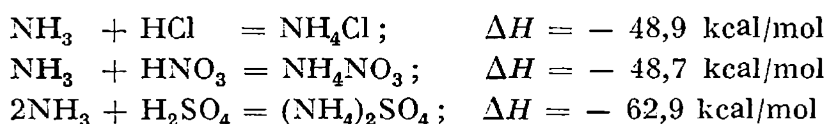
Amoniacul se mai întrebuințează la fabricarea mătăsii artificiale „cupra", la fabricarea unor medicamente, ca de exemplu hexametilentetramina, în medicină (contra înțepăturilor de insecte) și ca reactiv în laborator.

Datorită scăderii temperaturii produse în urma vaporizării, amoniacul lichefiat este întrebuințat la fabricarea gheții artificiale.

Fiind un dizolvant, soluția de amoniac se întrebuințează la îndepărtarea petelor de grăsime de pe stofe. Uneori folosește în vopsitoriile textile pentru a dizolva unii coloranți și a împrospăta nuanțe distruse de acizi (prin neutralizare).

SĂRURILE DE AMONIU

După cum s-a arătat, amoniacul, fie sub formă de gaz, fie sub formă de soluție, are proprietatea caracteristică de a se combina cu acizii. De exemplu :



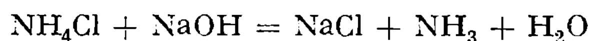
$$NH_3 + HCl = NH_4Cl; \quad \Delta H = -48{,}9 \text{ kcal/mol}$$
$$NH_3 + HNO_3 = NH_4NO_3; \quad \Delta H = -48{,}7 \text{ kcal/mol}$$
$$2NH_3 + H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4; \quad \Delta H = -62{,}9 \text{ kcal/mol}$$

Se observă că aceste combinații, din punct de vedere al compoziției, se aseamănă cu combinațiile similare ale metalelor alcaline : $M^{I}Cl$, $M^{I}NO_3$, $M^{I}_2SO_4$ (unde M^{I}= metal alcalin). Ele sînt săruri, radicalul monovalent de amoniu îndeplinind rolul elementului electropozitiv (al metalului). De aceea, combinațiile ale căror molecule sînt formate din radicalul NH_4 și un radical acid se numesc *săruri de amoniu*. În stare solidă au rețele ionice, iar în soluție, radicalul NH_4 apare ca ion liber NH_4^+.

În general, sărurile de amoniu prezintă o mare asemănare și din punctul de vedere al proprietăților cu sărurile metalelor alcaline. (De exemplu sînt electroliți tari.) Se deosebesc însă de acestea prin volatilitatea lor la încălzire.

Sărurile de amoniu disociază termic în amoniac și acidul de la care au provenit. (De aceea, sărurile de amoniu au miros de amoniac.) Astfel, dacă în mjlocul unui tub de sticlă înclinat, lung de 20—25 cm și cu diametrul de 1,5—2 cm, se face un dop de clorură de amoniu, de 3—4 cm, la încălzire în direcția dopului de clorură de amoniu, amoniacul rezultat din descompunere se îndreaptă spre partea ridicată a tubului, iar acidul clorhidric, în partea opusă. (Identificarea acestor gaze se face cu hîrtie de turnesol, ținută la capetele tubului.)

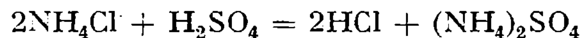
Sărurile de amoniu reacționează cu hidroxizi alcalini ; din reacție rezultă amoniac :



$$NH_4Cl + NaOH = NaCl + NH_3 + H_2O$$

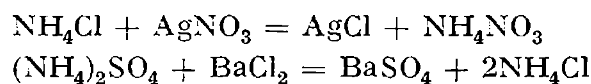
care poate fi recunoscut după mirosul caracteristic sau cu o hîrtie roșie de turnesol umedă. Reacția folosește la identificarea sărurilor de amoniu.

Ca oricare sare, sărurile de amoniu reacționează cu acizii :



$$2NH_4Cl + H_2SO_4 = 2HCl + (NH_4)_2SO_4$$

De asemenea reacționează și cu alte săruri :



$$NH_4Cl + AgNO_3 = AgCl + NH_4NO_3$$
$$(NH_4)_2SO_4 + BaCl_2 = BaSO_4 + 2NH_4Cl$$

Clorura de amoniu, NH_4Cl, numită și *țipirig*, se găsește în natură în regiunile vulcanice, sub formă de cristale octaedrice, asemănătoare clorurii de potasiu.

În industrie, se obține prin introducerea unui curent de amoniac gazos într-o soluție de acid clorhidric (rezultă clorură de amoniu cristalizată) sau, mai simplu, introducînd într-o cameră de reacție un curent de amoniac gazos și un curent de acid clorhidric gazos (se obține clorură de amoniu amorfă, în formă de fulgi albi).

Clorura de amoniu se mai poate obține tratînd apele amoniacale cu acid clorhidric; de asemenea rezultă ca produs secundar în procedeul de fabricare a carbonatului de sodiu.

Clorura de amoniu este higroscopică și solubilă în apă (la 100°C se dizolvă 77,3 g NH_4Cl în 100 ml apă); soluția de clorură de amoniu are caracter acid, din cauza hidrolizei.

Clorura de amoniu sublimează ușor. De aceea, dacă într-un balonaș de sticlă se încălzește o cantitate mică de clorură de amoniu, balonașul

se umple cu un fum alb. (Vaporii de clorură de amoniu sînt scindați parțial în acid clorhidric și amoniac.) La răcire, la partea superioară a vasului se depun cristale mici și incolore de clorură de amoniu sublimată.

Clorura de amoniu reacționează cu oxizii unor metale. De exemplu, dacă pe o tablă de cupru oxidată se încălzește o cantitate mică de clorură de amoniu, pe măsura încălzirii, suprafața tablei își recapătă luciul metalic. Explicația este că acidul clorhidric rezultat prin disocierea termică a clorurii de amoniu reacționează cu oxidul de cupru, formînd clorura de cupru :



$$2HCl + CuO = CuCl_2 + H_2O$$

care se volatilizează și astfel suprafața metalului rămîne curată. De aceea, clorura de amoniu este întrebuințată la spoitul vaselor de aramă și la lipitul vaselor de metal; pentru ca suprafața ciocanului de lipit să fie curată și astfel aliajul de lipit să adere la suprafața lui, se freacă ciocanul cu clorură de amoniu, în scopul formării unui strat de clorură a metalului, care la cald se descompune.

Clorura de amoniu se întrebuințează în cantități mari în amestec cu săruri de potasiu, pentru îngrășăminte; de asemenea este folosită în pilele electrice, mai ales în cele uscate, la prepararea lumînărilor fumigene (împreună cu cloratul de potasiu) etc.; în industria textilă se folosește ca mordant la imprimarea și colorarea țesăturilor etc.

Azotatul de amoniu, NH_4NO_3, se obține în industrie prin introducerea amoniacului gazos în acid azotic. Se prezintă sub formă de cristale rombice, delicvescente, cu gust amărui; la 210°C se descompune în apă și protoxid de azot, N_2O :



$$NH_4NO_3 = N_2O + 2H_2O$$

Prin amorsare cu capsă, descompunerea devine explozivă. Din această cauză, azotatul de amoniu are întrebuințări ca exploziv fără fum. Astfel, în amestec cu aluminiu și carbon formează explozivul cunoscut sub numele de *amonal*.

Azotatul de amoniu poate forma amestecuri răcitoare. De exemplu, un amestec de 100 părți zăpadă și 45 părți azotat de amoniu scade temperatura la —16°C.

Mari cantități de azotat de amoniu se fabrică astăzi pentru îngrășăminte agricole, însă totdeauna în amestec cu carbonat de calciu (nitrocalcar), cu sulfat de amoniu (sulfonitrat de amoniu) etc. Se mai întrebuințează la prepararea gazului ilariant (protoxidului de azot), ca insecticid, în medicină etc.

Carbonatul de amoniu, $(NH_4)_2CO_3$, se obține prin introducerea unui curent de bioxid de carbon într-o soluție de amoniac.

Cu timpul, la aer, carbonatul de amoniu pierde amoniac și trece în carbonat acid, iar peste 60°C se descompune :



$$(NH_4)_2CO_3 = 2NH_3 + CO_2 + H_2O$$

Avînd în vedere că în urma descompunerii lui rezultă amoniac, bioxid de carbon și vapori de apă, carbonatul de amoniu este folosit în prac-

tica alimentară ca „praf de copt“ (lasă poros mediul din care pleacă). Se mai întrebuințează la spălarea lînii, ca mordant în textile, pentru fabricarea mingilor de cauciuc (dezvoltînd gaze prin încălzire, umflă mingea după confecționarea ei) etc.

Sulfatul de amoniu, $(NH_4)_2SO_4$, este o pulbere albă, cristalină, solubilă în apă. Se prepară industrial prin tratarea acidului sulfuric cu amoniac gazos. De asemenea se mai obține prin introducere de amoniac și bioxid de carbon într-o suspensie de ghips (adică prin tratarea carbonatului de amoniu cu sulfat de calciu):



$$CaSO_4 + 2NH_3 + CO_2 + H_2O = CaCO_3 + (NH_4)_2SO_4$$

Sulfatul de amoniu este foarte solubil în apă. El se întrebuințează în special pentru prepararea îngrășămintelor, la impregnarea țesăturilor textile și a lemnului (pentru a deveni ignifug), la fabricarea drojdiei de bere și a băuturilor fermentate, apoi la fabricarea bateriilor electrice, la galvanizare și la prepararea unor săruri de amoniu etc.

ALTE COMBINAȚII ALE AZOTULUI CU HIDROGENUL

Acidul azothidric, HN_3, este un lichid incolor cu miros puternic; vaporii, în contact cu un corp cald, explodează violent:

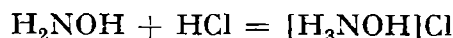


$$2HN_3 = 3N_2 + H_2; \ \Delta H = -70{,}9 \text{ kcal/mol.}$$

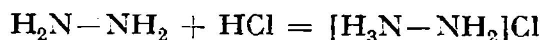
Sărurile acidului azothidric, *azidele*, se aseamănă în privința solubilității cu halogenurile; ele sînt solubile, cu excepția azidelor de Ag, Pb(II) și Hg(I). Dintre azide, importantă este azida de sodiu, NaN_3, care folosește la obținerea acidului azothidric și a altor azide. Azidele greu solubile explodează cu ușurință la lovire. Din această cauză, azida de plumb folosește ca amorsă.

Dacă din molecula amoniacului se consideră îndepărtat un atom de hidrogen, atunci rămîne grupa NH_2, numită *amino*, care se întîlnește într-un număr de combinații anorganice și organice. Astfel, dacă această grupă este legată de altă grupă NH_2 rezultă *hidrazina*, H_2N-NH_2; dacă este legată de o grupă OH, rezultă *hidroxilamina*, NH_2OH. *Clor-amina*, după cum arată și numele, conține grupa NH_2 legată de un atom de clor, NH_2Cl. *Amidele metalice* conțin grupa NH_2 legată de un atom de metal; ele au formula generală M^INH_2, de exemplu $NaNH_2$ (*amida de sodiu*).

Ca și amoniacul, hidroxilamina și hidrazina au proprietatea să adiționeze unul sau chiar doi protoni, formînd săruri:



$$H_2NOH + HCl = [H_3NOH]Cl$$



$$H_2N-NH_2 + HCl = [H_3N-NH_2]Cl$$



$$H_2N-NH_2 + 2HCl = [H_3N-NH_3]Cl_2$$

Cînd grupa NH_2 este legată de un radical organic rezultă clasa *aminoderivaților* organici, iar cînd înlocuiește grupa OH dintr-un acid organic se obțin *amide*, $R-CONH_2$.

COMBINAȚIILE AZOTULUI CU OXIGENUL

OXIZII AZOTULUI

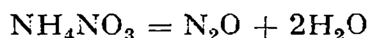
Azotul formează cu oxigenul următorii oxizi:

N_2O — protoxidul de azot;
NO — monoxidul de azot;
N_2O_3 — trioxidul de azot;
NO_2 — bioxidul de azot (N_2O_4 — tetroxidul de azot);
N_2O_5 — pentoxidul de azot [1].

Dintre aceștia, trioxidul și pentoxidul sînt anhidride: anhidrida azotoasă și anhidrida azotică. Bioxidul de azot formînd cu apa acidul azotos, HNO_2, și acidul azotic, HNO_3, este considerat o anhidridă mixtă. Protoxidul de azot este formal anhidrida acidului hipoazotos, $H_2N_2O_2$, însă este prea puțin solubil ca să reacționeze cu apă și să formeze acest acid. (Se obține însă prin încălzirea soluției apoase a acestui acid.) Monoxidul de azot este un oxid indiferent.

Deși sînt dovezi și pentru existența oxizilor NO_3 și N_2O_6, ei nu au fost încă izolați pînă în prezent.

Protoxidul de azot, N_2O, se obține prin descompunerea termică a azotatului de amoniu:



$$NH_4NO_3 = N_2O + 2H_2O$$

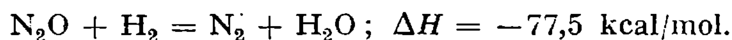
Protoxidul de azot este un gaz incolor, cu miros plăcut și cu gust dulceag. Se dizolvă în apă; soluția formată este neutră. Se lichefiază ușor (p.t. = −89,5°C), formă sub care se transportă în butelii mici, pentru consum.

Protoxidul de azot este stabil; nu se descompune decît la temperatură înaltă (peste 700°C), descompunere care se produce cu degajare de căldură:



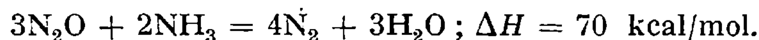
$$2N_2O = 2N_2 + O_2;\ \Delta H = -19,8\ \text{kcal/mol.}$$

Datorită oxigenului pus în libertate, protoxidul de azot este un oxidant. Un amestec de protoxid de azot și hidrogen, în contact cu o flacără, reacționează detonant:



$$N_2O + H_2 = N_2 + H_2O;\ \Delta H = -77,5\ \text{kcal/mol.}$$

Reacția este mult mai energică (explozivă) în cazul unui amestec de protoxid și amoniac:



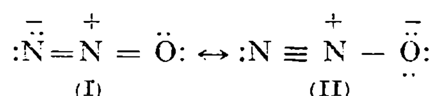
$$3N_2O + 2NH_3 = 4N_2 + 3H_2O;\ \Delta H = 70\ \text{kcal/mol.}$$

---

[1]) Unele combinații organice conțin NO și NO_2 sub formă de grupe funcționale; cele care conțin grupa NO se numesc *nitrozoderivați*, iar cele care conțin grupa NO_2 se numesc *nitroderivați*.

În cantități mai mari, protoxidul de azot provoacă în organismul animal o narcoză generală. În cantități mai mici produce o stare de bună dispoziție, chiar beție, de unde i se trage și numele de „gaz ilariant". Cum nu întreține respirația, administrarea lui ca anestezie în chirurgie se face în amestec cu oxigen.

Studii de analize spectrale au arătat că protoxidul de azot are molecula liniară, cu cei doi atomi de azot legați între ei, adică NNO ; momentul electric (μ=0,17 D) indică de asemenea o structură nesimetrică. Se admite că, în molecula protoxidului de azot, repartiția electronilor ar fi intermediară între structurile limită (I) și (II) (adică o structură de rezonanță) :



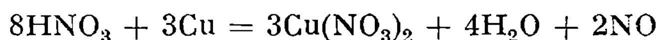
Protoxidul de azot este izosteric cu bioxidul de carbon (moleculele lor au același număr de electroni) ; proprietățile fizice ale acestor două substanțe sînt foarte asemănătoare.

Oxidul de azot, NO, respectiv *monoxidul de azot*, rezultă prin sinteză directă, din elemente :



Reacția fiind endotermă, o ridicare de temperatură deplasează echilibrul spre dreapta. De aceea sînt necesare temperaturi de lucru foarte înalte, cum este temperatura arcului electric. (Însă, pentru ca oxidul de azot format să nu se descompună, amestecul de gaze trebuie răcit imediat, ceea ce se realizează în practică cu un curent de aer rapid.)

În *laborator*, oxidul de azot se obține prin reducerea acidului azotic sau a acidului azotos, de exemplu cu cupru :



În loc de cupru se pot folosi și săruri feroase.

În *industrie*, oxidul de azot se obține de obicei prin oxidarea amoniacului :

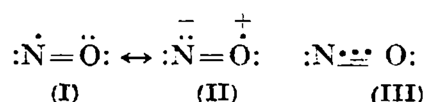


Reacția fiind exotermă ($\Delta H = -54$ kcal/mol NO) se lucrează la temperaturi relativ scăzute și în prezență de catalizatori (v. „Fabricarea acidului azotic").

Oxidul de azot este un gaz incolor, puțin solubil în apă și greu de lichefiat ; în stare lichidă sau solidă are culoarea albastră.

În condiții obișnuite, oxidul de azot manifestă o slabă tendință să dimerizeze ; însă, în stare lichidă este dimerizat în foarte mare măsură, iar în stare solidă, practic complet.

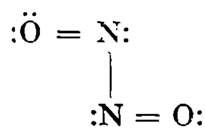
Cercetări efectuate sugerează pentru molecula de oxid de azot o distribuţie electronică intermediară (o structură de rezonanţă) între structurile (I) şi (II) :



L. Pauling preconizează şi existenţa structurii (III), în care atomii sînt uniţi printr-o legătură dublă şi o legătură trielectronică ; o asemenea repartizare a electronilor stabilizează molecula în raport cu structura (I).

Distanţa observată între atomi, N —O, din molecula de oxid de azot este 1,15 Å, deci intermediară între lungimea legăturii duble N=O (de 1,18Å) şi lungimea legăturii triple N≡O (de 1,06 Å). Momentul electric al moleculei este 0,16 D.

Datorită structurii lui moleculare, oxidul de azot poate dimeriza cu uşurinţă. Dimerului i se atribuie structura electronică

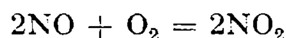


distanţa O —N fiind de 1,12 Å, iar lungimea N —N de 2,40 Å.

Tot datorită structurii lui moleculare, oxidul de azot poate forma compuşi de nitrozil. În asemenea compuşi, oxidul de azot se găseşte fie sub formă de ion pozitiv NO^+, fie sub formă de component donar de electroni (în combinaţii complexe).

Din punct de vedere termic, oxidul de azot este stabil; el se descompune numai la temperaturi peste 1 000°C.

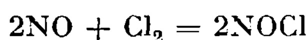
Din punct de vedere chimic, oxidul de azot este o substanţă reactivă, cu comportare de nesaturare. El se combină cu oxigenul chiar în contact cu aerul, formînd bioxid de azot, NO_2 :



$$2NO + O_2 = 2NO_2$$

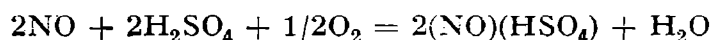
Din această cauză oxidul de azot trebuie păstrat în mediu lipsit de oxiegn.

Cu clor sau brom reacţionează formînd clorura (respectiv bromura) de nitrozil :



$$2NO + Cl_2 = 2NOCl$$

Cu acidul sulfuric concentrat formează sulfatul acid de nitrozil (denumit înainte ,,acidul nitrozilsulfuric'') :



$$2NO + 2H_2SO_4 + 1/2O_2 = 2(NO)(HSO_4) + H_2O$$

Oxidanţi energici, ca permanganatul de potasiu, $KMnO_4$, sau trioxidul de crom, CrO_3, oxidează oxidul de azot la acid azotic.

Reducători energici pot reduce oxidul de azot. Astfel, bioxidul de sulf îl reduce la protoxid de azot, N_2O; sărurile de crom (II) în soluţie neutră îl reduc la amoniac, NH_3, iar în soluţie acidă, la hidroxilamină,

NH_2OH ; clorura de staniu (II) în soluție acidă îl reduce de asemenea la hidroxilamină, NH_2OH.

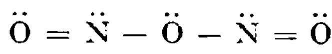
Cărbunele, fosforul, magneziul ard în oxid de azot.

Trioxidul de azot, N_2O_3 sau *anhidrida azotoasă*, se obține prin reducerea acidului azotic. În stare pură există numai sub formă solidă, cînd este de culoare albastră și se topește la $-102°C$. În stare lichidă se găsește parțial disociat :



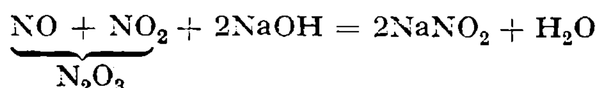
$$N_2O_3 \rightleftarrows NO_2 + NO$$

Disocierea crește cu temperatura ; de aceea, lichidul, albastru la $-30°C$, la temperatură obișnuită devine verde din cauza culorii brune a bioxidului de azot, NO_2, format. În stare gazoasă, disocierea este practic completă. Pentru trioxidul de azot a fost sugerată structura moleculară simetrică :



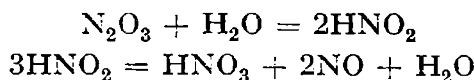
$$\ddot{\underset{..}{O}} = \ddot{N} - \ddot{\underset{..}{O}} - \ddot{N} = \ddot{\underset{..}{O}}$$

Reacția de descompunere a trioxidului de azot fiind reversibilă, un amestec echimolecular de NO și NO_2 se comportă deseori ca o combinație definită N_2O_3. Astfel, cu hidroxizii alcalini formează azotiți :



$$\underbrace{NO + NO_2}_{N_2O_3} + 2NaOH = 2NaNO_2 + H_2O$$

iar cu apa formează acid azotos, respectiv acid azotic :



$$N_2O_3 + H_2O = 2HNO_2$$
$$3HNO_2 = HNO_3 + 2NO + H_2O$$

(În prezența oxigenului se formează numai acid azotic.)

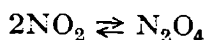
Bioxidul de azot, NO_2, sau *hipoazotida* poate fi preparat în *laborator* prin încălzirea puternică a azotatului de plumb :



$$2Pb(NO_3)_2 = 4NO_2 + 2PbO + O_2$$

În *industrie*, bioxidul de azot se obține prin oxidarea gazelor nitroase rezultate la oxidarea catalitică a amoniacului.

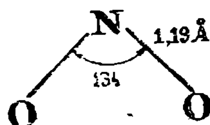
Bioxidul de azot este un gaz brun-roșiatic, care se lichefiază ușor (la $+22,4°C$), trecînd într-un lichid brun ; se solidifică la $-10,2°C$, formînd cristale incolore. Schimbarea culorii se datorește dimerizării bioxidului de azot în *tetroxid de azot*, N_2O_4, care este incolor :



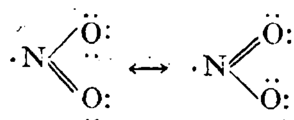
$$2NO_2 \rightleftarrows N_2O_4$$

Cu cît temperatura este mai coborîtă, cu atît echilibrul reacției este deplasat spre formarea tetroxidului.

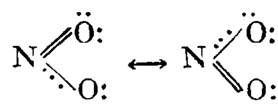
Cercetări efectuate au dovedit că molecula bioxidului de azot este simetrică, lungimea legăturilor $N-O$ fiind de 1,188 Å, iar unghiul $O-N-O$ de 134° :



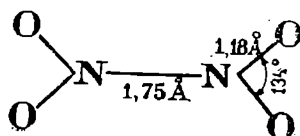
Pe aceste considerente s-a atribuit moleculei de bioxid de azot o structură intermediară (de rezonanță) între structurile:



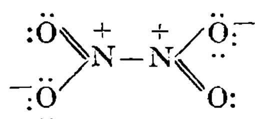
Structura electronică atribuită de L. Pauling moleculei de bioxid de azot este intermediară între structuri limită care implică și existența unei legături trielectronice:



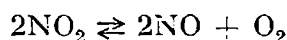
Molecula dimeră, N_2O_4, este plană:



Acestei molecule i se atribuie o structură intermediară între structuri limită de tipul:



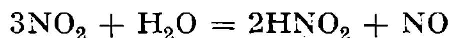
La temperaturi peste 150°C, bioxidul de azot se descompune în oxid de azot și oxigen:



$$2NO_2 \rightleftarrows 2NO + O_2$$

El este un oxidant puternic; fosforul, cărbunele, sulful, ard puternic într-o atmosferă de bioxid de azot. Cu hidrogenul reacționează în prezența platinei sau a nichelului, formînd amoniac și apă.

Bioxidul de azot este solubil în apă, cu care reacționează. Întîi are loc reacția între bioxidul de azot și apă, cu formare de acid azotic și trioxid de azot, care reacționează mai departe cu apa, formînd acid azotos. Acesta se descompune imediat trecînd în acid azotic și oxid de azot. Global, reacția este:



$$3NO_2 + H_2O = 2HNO_2 + NO$$

În prezența aerului oxidul de azot este oxidat la bioxid de azot.

Cu hidroxizii alcalini, bioxidul de azot formează un amestec de azotit și azotat alcalin:

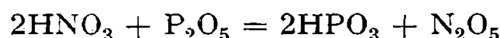


$$2NO_2 + 2NaOH = NaNO_2 + NaNO_3 + H_2O$$

Prin urmare, bioxidul de azot se comportă ca o anhidridă mixtă.

Bioxidul de azot este foarte toxic.

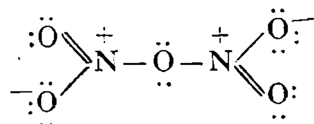
Pentoxidul de azot, N_2O_5, adică *anhidrida azotică*, se poate obține prin deshidratarea acidului azotic cu ajutorul pentoxidului de fosfor:



$$2HNO_3 + P_2O_5 = 2HPO_3 + N_2O_5$$

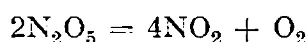
sub formă de cristale albe, care se topesc la 30°C.

Se atribuie pentoxidului de azot în stare gazoasă o structură electronică probabilă:



cu unghiul N—O—N de 180°.

Pentoxidul de azot este nestabil; chiar la temperatura obișnuită se descompune în bioxid de azot și oxigen:



$$2N_2O_5 = 4NO_2 + O_2$$

Cu apa formează acid azotic:



$$N_2O_5 + H_2O = 2HNO_3$$

OXOACIZII AZOTULUI

Azotul formează mai mulți oxoacizi; formulele acestora și ale sărurilor lor sînt:

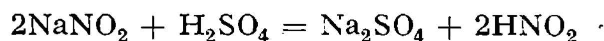
$H_2N_2O_2$ — acidul hipoazotos	$M_2^IN_2O_2$ — hipoazotiți
$H_4N_2O_4$ — acidul nitroxilic	$M_4^IN_2O_4$ — nitroxilați
HNO_2 — acidul azotos	M^INO_2 — azotiți
HNO_3 — acidul azotic	M^INO_3 — azotați

(M^I = metal monovalent.)

De asemenea se cunoaște și HNO_4, acidul peroxoazotic, derivat din acidul azotic prin înlocuirea grupei —OH cu grupa —O—OH.

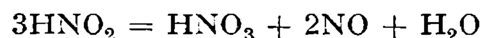
ACIDUL AZOTOS, HNO_2

Acidul azotos se obține prin tratarea sărurilor sale, azotiții, cu un acid:



$$2NaNO_2 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2HNO_2$$

El este un acid slab, care există numai în soluție diluată, la rece, deoarece la cald are tendința de a se descompune conform reacției:

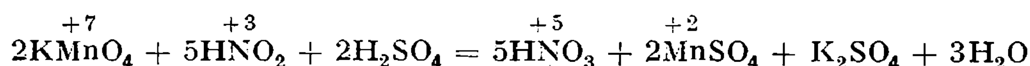


$$3HNO_2 = HNO_3 + 2NO + H_2O$$

Sînt însă indicații asupra existenței lui în stare de vapori.

Ca o treaptă intermediară de oxidare între NO și HNO_3, acidul azotos se comportă atît ca reducător, cît și ca oxidant. Astfel, față de compușii

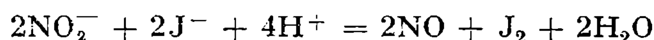
bogați în oxigen, el are acțiune reducătoare și trece în acid azotic. De exemplu, este oxidat de permanganatul de potasiu, care este redus la săruri de mangan(II):



$$2K\overset{+7}{Mn}O_4 + 5H\overset{+3}{N}O_2 + 2H_2SO_4 = 5H\overset{+5}{N}O_3 + 2\overset{+2}{Mn}SO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O$$

Acțiune similară are bioxidul de mangan, bioxidul de plumb etc.

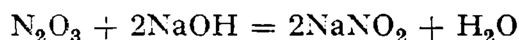
Față de compușii cu hidrogen sau de compușii care derivă de la azot cu număr mai mic de oxidare, el are acțiune oxidantă și trece în monoxid de azot. Astfel, oxidează acidul iodhidric pînă la iod:



$$2NO_2^- + 2J^- + 4H^+ = 2NO + J_2 + 2H_2O$$

sau sărurile de fier(II) la săruri de fier(III).

Sărurile acidului azotos, *azotiții* (sau *nitriții*), sînt mai stabile. Cei mai importanți sînt azotiții metalelor alcaline. Azotitul de sodiu se obține introducînd un amestec în părți egale de NO și NO_2 (adică N_2O_3) într-o soluție de hidroxid de sodiu:

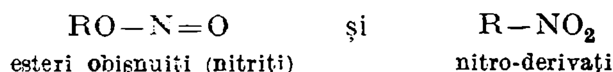


$$N_2O_3 + 2NaOH = 2NaNO_2 + H_2O$$

sau prin reducerea azotaților. În soluție apoasă hidrolizează. El este folosit la sintezele unor coloranți.

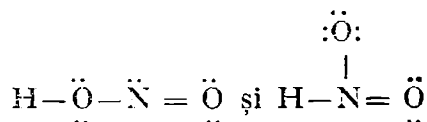
Ionul NO_2^- manifestă o slabă electroafinitate; din această cauză poate forma cu ușurință combinații complexe cu sărurile unor metale grele. De exemplu, cu o sare cobaltică, în prezență de aer, formează ionul complex hexanitrocobaltiat, $[Co(NO_2)_6]^{3+}$.

Pe baza faptului că de la acidul azotos derivă două serii de derivați organici:

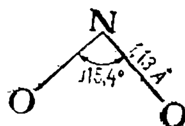


$RO-N=O$	și	$R-NO_2$
esteri obișnuiți (nitriți)		nitro-derivați

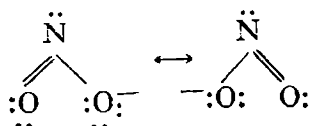
s-au postulat pentru structura acidului azotos două forme izomere corespunzătoare:



În cazul ionului azotit, cercetări efectuate au dovedit o structură simetrică:



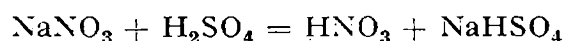
Ca urmare, ionul azotit are o structură intermediară între structurile:



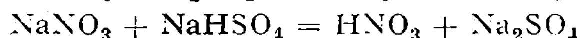
ACIDUL AZOTIC, HNO_3

Acidul azotic este cea mai importantă combinație oxigenată a azotului. Mai este numit și *acid nitric*.

Preparare. În *laborator*, acidul azotic se prepară de obicei din azotat de sodiu (sau de potasiu) și acid sulfuric, la temperatura de 100 —150°C, în retorte de sticlă. Reacția se produce succesiv :



$$NaNO_3 + H_2SO_4 = HNO_3 + NaHSO_4$$



$$NaNO_3 + NaHSO_4 = HNO_3 + Na_2SO_4$$

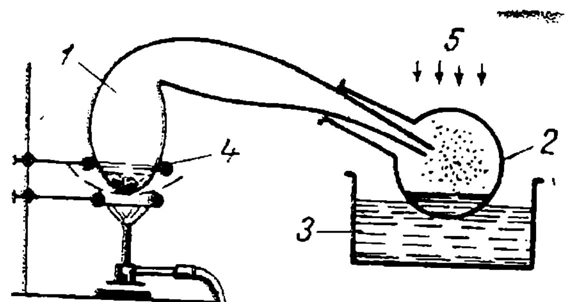


Fig. 153. Prepararea acidului azotic în laborator :

1 — retortă cu azotat de sodiu și acid sulfuric; *2* — balon pentru condensarea acidului azotic; *3* — vas de răcire; *4* — inel de susținere a retortei; *5* — curent de apă rece.

Pentru aceasta, într-o retortă (fig. 153) se introduce azotat de sodiu (sau de potasiu), peste care se toarnă o cantitate de acid sulfuric concentrat, atît ca să acopere cantitatea de azotat. Gîtul retortei se introduce într-un balon de sticlă așezat într-un cristalizator cu apă rece. Retorta se încălzește cu atenție; acidul azotic format se condensează într-un balon răcit, cu un curent de apă rece.

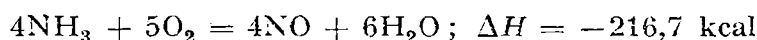
În țările care dispun de zăcăminte de azotați, metoda de mai sus se aplică și *industrial* (*procedeul Glauber*). Prepararea are loc în retorte de fontă încălzite. Vaporii de acid azotic rezultați sînt spălați într-un turn umplut cu material poros și apoi condensați în vase de porțelan.

După un alt procedeu, care a fost folosit industrial, monoxidul de azot se obține prin arderea azotului din aer în arc electric. Pentru a împiedica descompunerea monoxidului de azot obținut la temperatura de 3 000—3500 °C, el trebuie răcit sub 1 500°C. Randamentul de transformare a azotului în monoxid este abia 5%; procedeul fiind neeconomic a fost părăsit.

În general însă, industrial, acidul azotic se obține astăzi prin oxidarea catalitică a amoniacului, procedeu care s-a impus ca urmare a dezvoltării preparării amoniacului prin sinteză. Procesul decurge în două etape: 1) oxidarea amoniacului, în prezență de catalizatori, la oxizi de azot; 2) absorbția gazelor nitroase și transformarea lor în acid azotic.

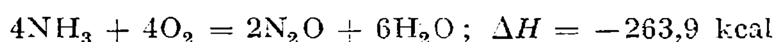
a) *Oxidarea amoniacului în prezență de catalizatori.* În tehnică sînt mai multe sisteme de aparate care servesc la oxidarea catalitică. Toate procedeele tehnice se bazează, însă, pe trecerea unui amestec de amoniac și aer, în proporții anumite, în prealabil încălzit, peste o sită fină de sîrmă de platină sau platină-rodiu, sau alt catalizator platinic, la temperatură înaltă.

Pe catalizator, amoniacul se oxidează la oxid de azot :

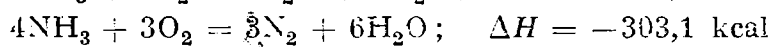


$$4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O; \quad \Delta H = -216{,}7 \text{ kcal}$$

În mică măsură pot avea loc și următoarele reacții :



$$4NH_3 + 4O_2 = 2N_2O + 6H_2O; \quad \Delta H = -263{,}9 \text{ kcal}$$



$$4NH_3 + 3O_2 = 2N_2 + 6H_2O; \quad \Delta H = -303{,}1 \text{ kcal}$$

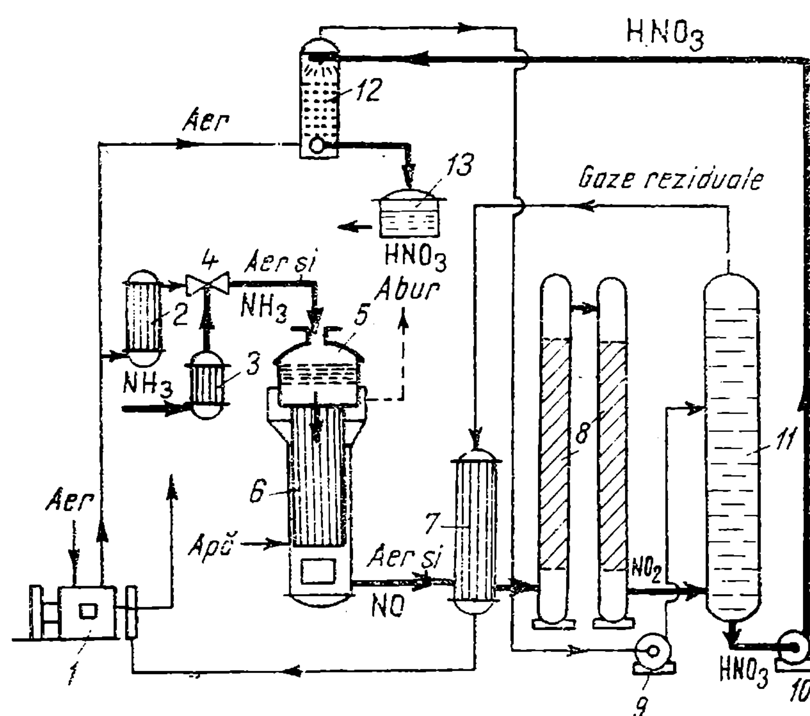
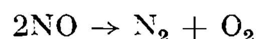


Fig. 154. Schema instalației pentru oxidarea amoniacului:

1 – turbocompresor; *2* – filtru de aer; *3* – filtru de amoniac; *4* – amestecător; *5* – aparat de contact; *6* – cazan economizor (de abur); *7* – schimbător de căldură; *8* – turnuri de absorbție; *9* și *10* – pompe: *11* – coloană de absorbție; *12* – coloană de decolorare; *13* – rezervor pentru acid azotic.

Reacția fiind exotermă, temperatura se menține de la sine la 800°C. Contactul amoniac-aer pe catalizator trebuie să fie cît mai scurt, deoarece monoxidul de azot format la o temperatură atît de înaltă se poate descompune ușor în azot și oxigen:



$$2NO \rightarrow N_2 + O_2$$

În instalațiile industriale (fig. 154) amoniacul, amestecat cu aer, filtrat de impurități mecanice prin tuburi de ceramică și încălzit la circa 300°C, intră în aparatul de contact (soba de ardere), pe care o străbate trecînd prin sitele de catalizator (sîrmă fină de platină-rodiu).

După oxidarea amoniacului cu aer se obține un amestec gazos de aer cu circa 10% oxid de azot (și alți oxizi de azot). Acest amestec gazos fierbinte, după ieșirea din aparatul de contact, este răcit de la 800 la circa 200°C, întîi în cazanul economizor (care produce abur pe seama gazelor fierbinți cu oxizi de azot) și apoi în schimbătoare de căldură.

Oxidul de azot obținut este oxidat mai departe la bioxid de azot:



$$2NO + O_2 \rightleftarrows 2NO_2; \quad \Delta H = -13{,}6 \text{ kcal/mol}$$

Concomitent mai pot avea loc și reacțiile:



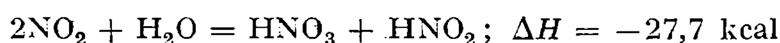
$$NO + NO_2 \rightleftarrows N_2O_3; \quad \Delta H = -9{,}6 \text{ kcal/mol}$$



$$2NO_2 \rightleftarrows N_2O_4; \quad \Delta H = -14{,}7 \text{ kcal/mol}$$

Condițiile optime de lucru sînt: temperatura de 20—35°C, presiunea de 3—9 at și concentrația mare de reactanți. Operația se efectuează în turnuri de oxidare, folosindu-se excesul de oxigen rămas neconsumat în procesul de oxidare al amoniacului, cît și oxigenul din aerul suplimentar introdus apoi în instalația de absorbție.

b) *Absorbția gazelor nitroase.* Oxizii de azot obținuți prin oxidarea oxidului de azot sînt transformați în acid azotic prin absorbție repetată în apă sau soluție apoasă de acid azotic :



$$2NO_2 + H_2O = HNO_3 + HNO_2 ; \quad \Delta H = -27,7 \text{ kcal}$$



$$N_2O_4 + H_2O = HNO_3 + HNO_2 ; \quad \Delta H = -14,1 \text{ kcal}$$



$$N_2O_3 + H_2O = 2HNO_2 ; \quad \Delta H = -13,3 \text{ kcal}$$

Acidul azotos rezultat la absorbția oxizilor de azot se descompune după reacția :



$$3HNO_2 = HNO_3 + 2NO + H_2O ; \quad \Delta H = +18,1 \text{ kcal}$$

Transformarea oxizilor de azot în acid azotic se face în turnuri de absorbție verticale sau orizontale, în care gazele nitroase întîlnesc un contracurent de acid azotic diluat cu apă. (În sistemul de absorbție, o dată cu gazele nitroase se adaugă aer suplimentar sau îmbogățit cu oxigen sau chiar oxigen pur, pentru ca oxidarea oxidului de azot, NO, la bioxid de azot, NO_2, să fie cît mai completă.)

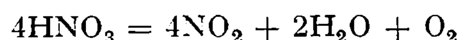
Acidul azotic obținut din turnurile de absorbție are concentrația de 50—60% ; înainte de a fi introdus în rezervor este trecut printr-o coloană de decolorare. Pentru realizarea unei concentrații mai mari, acidul azotic se distilă în vid sau în prezență de substanțe deshidratante, de exemplu acid sulfuric.

Folosind gaze nitroase foarte concentrate, se poate obține de asemenea prin sinteză directă un acid azotic concentrat (pînă la 100%).

La noi în țară acidul azotic se obține prin procedeul oxidării amoniacului, la combinatele chimice de la Făgăraș, Victoria, Piatra Neamț, Tg. Mureș, Craiova, Tr. Măgurele.

Proprietăți fizice. În stare pură, acidul azotic este un lichid incolor, cu densitatea 1,52. El fierbe la 84°C și se solidifică la —41,65°C. În apă se dizolvă în orice proporții. Cînd se fierbe o soluție diluată de acid azotic se degajă vapori de apă pînă cînd concentrația acidului ajunge la 69,2% (amestecul azeotrop). Acidul azotic de 69,2% fierbe la 121,8°C și are densitatea 1,42. Acidul azotic cu concentrația de 96—98% fumegă la aer (pentoxidul de azot scindat formează o ceață cu umiditatea din aer), de unde și numele de „*acid azotic fumans*".

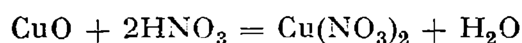
Proprietăți chimice. Acidul azotic este un acid tare. La aer și în prezența luminii se descompune chiar la temperatura obișnuită :



$$4HNO_3 = 4NO_2 + 2H_2O + O_2$$

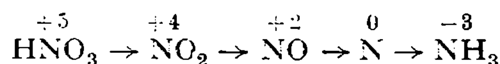
Deoarece bioxidul de azot rămîne dizolvat în acid azotic, acesta este colorat în galben-roșiatic. Pentru a nu se descompune, acidul azotic se păstrează în sticle de culoare închisă și la întuneric.

Ca toți acizii, acidul azotic reacționează cu oxizi bazici, baze și săruri, formînd azotați. Astfel, cu oxidul de cupru formează azotatul de cupru :



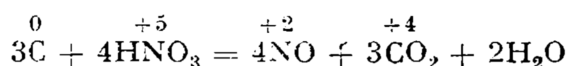
$$CuO + 2HNO_3 = Cu(NO_3)_2 + H_2O$$

Acidul azotic concentrat oxidează foarte multe nemetale. Acțiunea lui oxidantă se datorește trecerii azotului de la numărul de oxidare + 5 la numere de oxidare inferioare :



$$\overset{+5}{HNO_3} \rightarrow \overset{+4}{NO_2} \rightarrow \overset{+2}{NO} \rightarrow \overset{0}{N} \rightarrow \overset{-3}{NH_3}$$

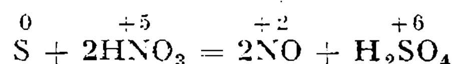
Astfel, dacă se picură acid azotic concentrat peste o bucată de cărbune aprins, cărbunele continuă să ardă cu putere mai mare ; se dezvoltă vapori nitroși și bioxid de carbon :



$$3\overset{0}{C} + 4H\overset{+5}{N}O_3 = 4\overset{+2}{N}O + 3\overset{+4}{C}O_2 + 2H_2O$$

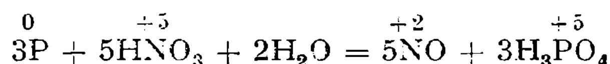
(Monoxidul de azot în contact cu aerul se oxidează la bioxid de azot.)

Tot așa, sulful este oxidat de către acidul azotic pînă la acid sulfuric :



$$\overset{0}{S} + 2H\overset{+5}{N}O_3 = 2\overset{+2}{N}O + H_2\overset{+6}{S}O_4$$

sau fosforul, la acid fosforic :



$$3\overset{0}{P} + 5H\overset{+5}{N}O_3 + 2H_2O = 5\overset{+2}{N}O + 3H_3\overset{+5}{P}O_4$$

Acidul azotic diluat reacționează cu metalele situate înaintea hidrogenului în seria tensiunilor electrochimice ; rezultă hidrogen și azotatul metalului respectiv.

Acidul azotic concentrat atacă majoritatea metalelor ; reacția are loc de obicei cu formare de oxid de azot și apă.

Aurul și platina nu sînt atacate de acidul azotic. Pe această proprietate se bazează recunoașterea aurului cînd este în amestec cu cuprul. (Dacă pe obiectul respectiv se picură puțin acid azotic, o colorație verde arată prezența cuprului, datorită azotatului de cupru format, în timp ce aurul nu reacționează.) Ele sînt atacate de un amestec de acid azotic concentrat și acid clorhidric concentrat, de obicei 1:3. Acest amestec se numește *apă regală*.

În reacția dintre acești acizi se formează clorura de nitrozil, NOCl, și clor :



$$HNO_3 + 3HCl = NOCl + Cl_2 + 2H_2O$$

care atacă metalul (aurul) transformîndu-l în clorură.

Unele metale, cum sînt cromul, aluminiul, dar mai ales fierul, supuse acțiunii acidului azotic concentrat, nu mai sînt atacate ulterior de acidul azotic diluat (care în mod normal le atacă foarte puternic). Metalele respective au devenit *pasive*. Această comportare se explică prin formarea la suprafața metalului a unui strat fin de oxizi, strat care nu este atacat de acidul azotic și protejează astfel metalul de atacul ulterior al acidului. Prin zgîrierea suprafeței metalice, pasivitatea dispare. Datorită acestui fenomen, acidul azotic poate fi transportat în cisterne de aluminiu sau vase de oțel.

Acidul azotic concentrat are o acțiune oxidantă asupra compușilor organici. Astfel, dacă într-o capsulă de porțelan cu acid azotic concentrat se picură o cantitate mică de terebentină, aceasta se aprinde și arde cu flacără fumegîndă. Rumegușul de lemn, dopurile de plută și de cauciuc sînt distruse în contact cu acidul azotic. Din cauza acțiunii lui oxidante, acidul azotic concentrat decolorează mulți coloranți organici.

Acidul azotic are și o acțiune nitrantă asupra substanțelor organice. Astfel, multe substanțe organice sînt îngălbenite de către acidul azotic. Colorația galbenă se datorește formării unor compuși organici care conțin în moleculă grupa nitro, $-NO_2$; acești nitro-derivați sînt galbeni.

În prezența acidului sulfuric, acțiunea nitrantă a acidului azotic este mult mai energică. De aceea, în loc de acid azotic singur, se întrebuințează un amestec de acid azotic concentrat și acid sulfuric concentrat. Acidul sulfuric scoate apa formată în timpul reacției (prin unirea grupei OH din acidul azotic cu hidrogenul din produsul organic) și menține astfel acidul azotic concentrat. Acest amestec se numește *amestec sulfo-nitric*; el este mult întrebuințat în chimia organică.

În contact mai îndelungat cu acidul azotic pielea este îngălbenită; acidul concentrat provoacă răni dureroase.

Întrebuințări. Acidul azotic are numeroase întrebuințări. Importantă este prepararea sărurilor sale, *azotații*, folosiți ca îngrășăminte agricole. De asemenea se folosește acidul azotic pentru proprietățile sale oxidante la fabricarea acidului sulfuric prin procedeul camerelor de plumb și la fabricarea acidului fosforic din fosfor etc. Mari cantități de acid azotic sînt întrebuințate în industria explozivilor, de exemplu la fabricarea nitroglicerinei (materie explozivă din care se face dinamita), la fabricarea nitrocelulozei (folosită atît pentru pulberea armelor de foc, cît și în industria textilă, pentru fabricarea unor calități de mătase artificială), la fabricarea acidului picric (exploziv de artilerie) etc., cum și la obținerea nitroderivaților folosiți la fabricarea coloranților.

Deoarece acidul azotic atacă unele metale, el este întrebuințat pentru gravarea plăcilor de zinc și de cupru necesare reproducerilor figurilor în tipografie (zincografie).

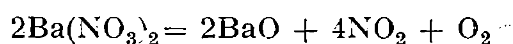
Sărurile acidului azotic. *Azotații* (numiți și *nitrați*) $M^{I}NO_3$ (unde M^{I} = metal monovalent) se obțin în general prin tratarea metalelor cu acid azotic sau, industrial, prin tratarea hidroxizilor sau a carbonaților cu acid azotic.

Majoritatea azotaților sînt solubili în apă. Prin încălzire se descompun punînd oxigen în libertate. Azotații alcalini se descompun în azotiții respectivi și oxigen:



$$2KNO_3 = 2KNO_2 + O_2$$

pe cînd azotații metalelor grele se descompun în oxidul metalului, bioxid de azot și oxigen:

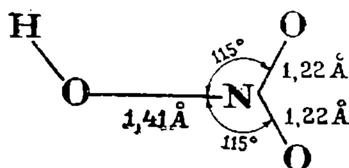


$$2Ba(NO_3)_2 = 2BaO + 4NO_2 + O_2$$

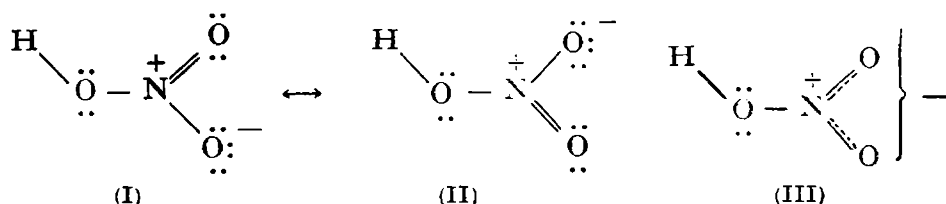
Din cauza proprietății de a ceda oxigen prin încălzire, azotații sînt foarte buni oxidanți.

Cei mai importanți azotați sînt azotatul de sodiu și cel de potasiu.

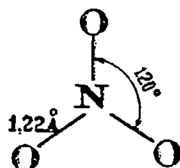
Structura moleculei de acid azotic. În stare gazoasă, acidul azotic are o structură plană, cei trei atomi de oxigen ocupînd, practic, vîrfurile unui triunghi echilateral în al cărui centru se găsește atomul de azot:



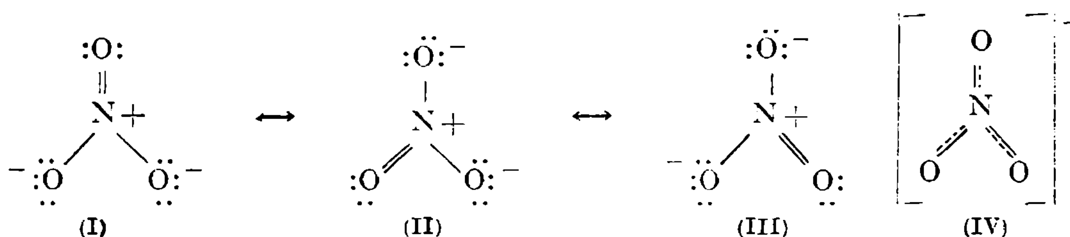
O asemenea structură implică o structură intermediară între structurile (I) și (II), care poate fi redată și prin formula (III):



Ionul azotat este de asemenea plan și simetric:



I se atribuie o structură intermediară între structurile electronice limită (I), (II) și (III):



care poate fi redată și de structura (IV).

IMPORTANȚA AZOTULUI ÎN NATURĂ

Azotul fiind un component a corpului plantelor și animalelor, rolul lui în natură este foarte mare. El intră în compoziția proteinelor, fără de care viața organismelor este imposibil de închipuit.

Plantele au nevoie de azot pentru dezvoltarea lor, după cum au nevoie și de fosfor, potasiu, calciu, magneziu, fier și alte elemente. Cele mai multe dintre aceste elemente se găsesc în pămînt în cantități destul de mari ca să acopere nevoile plantei; numai azotul, fosforul și potasiul nu se găsesc în cantități suficiente. Lipsa de azot cauzează la plante o reducere a

creșterii rădăcinii, tulpinii și frunzelor. De asemenea, din lipsă de azot, semințele și fructele apar prea timpuriu și sînt nedezvoltate.

Plantele nu pot asimila azotul din aer, ci îl iau din pămînt, sub formă de săruri. Toate sărurile necesare plantelor fiind solubile în apă, sînt ușor absorbite de rădăcina plantelor. Pe calea proceselor celor mai complicate care se petrec în organism, plantele creează proteine din diferite săruri, din apă și din bioxid de carbon.

Animalele și omul nu pot asimila azotul nici ca atare, nici sub formă de compuși minerali; organismele lor primesc azotul sub formă de proteine sintetizate de plante. În corpul animal, azotul din aceste substanțe este transformat și eliminat apoi prin urină (sub formă de uree), care ajunge din nou în pămînt, unde este supus altor transformări. După moartea plantelor și animalelor, prin putrezire, azotul din ele trece în compuși de amoniu, care, după oxidare, se transformă din nou în azotați etc. În acest proces, numit *nitrificare*, un rol important îl au anumite bacterii. Datorită activității lor are loc circuitul natural al azotului în natură. Acest circuit cuprinde: fixarea azotului din atmosferă cu formarea de proteine; transformarea acestor proteine din organismele moarte (animale și vegetale) pînă la amoniac; nitrificarea amoniacului, adică oxidarea lui la azotiți și apoi la azotați; denitrificarea parțială a azotului din azotați la azot molecular, care se degajă în atmosferă.

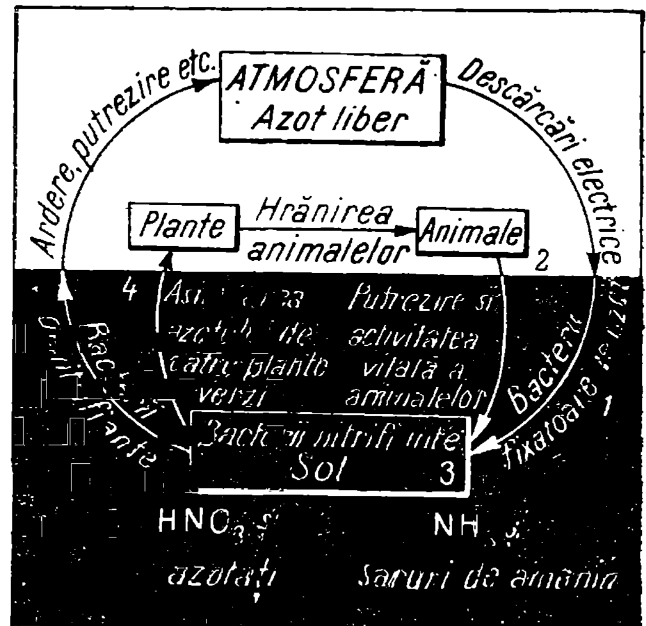


Fig. 155. Circuitul azotului în natură.

Deci, azotul din pămînt trece în plante, apoi la animale și apoi iar în pămînt, descriind astfel un circuit (fig. 155).

Dar nu toată cantitatea de azot urmează acest circuit. În timpul descompunerii corpurilor animalelor și vegetalelor, o parte din azot se degajă în aer, reprezentînd astfel o pierdere pentru hrana plantelor. Altă pierdere de azot este cauzată de anumite bacterii existente în pămînt care descompun azotații: azotul eliberat se împrăștie, sărăcind astfel pămîntul în azot. Aceste bacterii se numesc *denitrifiante*, iar procesul însuși, *denitrificare*. Sub influența descărcărilor electrice din atmosferă, azotul din aer este însă recombinat în parte sub formă de acid azotic, care, cu ajutorul apei de ploaie, ajunge din nou în pămînt. Apa de ploaie poate să introducă în sol pe această cale, 2—20 kg azot la hectar într-un an. O altă parte din azotul din aer este fixat de unele bacterii existente în terenuri agricole bogate în humus (*azobacterii*). S-a calculat că pe această cale, pe hectar, se asimilează anual, în medie, 48 kg azot din aer. Și bacteriile îngrămădite la rădăcinile plantelor leguminoase, în celulele unor bulbi, rețin azotul atmosferic și îl combină sub formă de substanțe organice cu azot, complexe, solubile, care după moartea bacteriilor sînt asimilate de plante. După veștejirea plantelor leguminoase, substanțele cu azot conținute în ele îmbogățesc solul. Din această cauză, pe terenurile cultivate este bine să se cultive, rînd pe rînd, într-o ordine stabilită de știința agrotehnică, cereale care consumă azot, apoi leguminoase care redau azot pămîntului.

Prin urmare, azotul din sol provine pe două căi:

— din descompunerea substanțelor organice, care prin fermentare dau naștere amoniacului, acesta trecînd la rîndul său în săruri de amoniu și azotați;

— din atmosferă, fie prin apele de ploaie, sub formă de azotați sau săruri de amoniu, fie direct prin intermediul bacteriilor.

Așadar există un echilibru între procesele de combinare și de pierdere a azotului din pămînt. În acest proces a intervenit și omul. Împreună cu recolta plantelor omul scoate din sol o cantitate enormă de azot, cantitate care întrece cu mult cantitatea de azot care este redată solului pe diferite căi. De exemplu, s-a constatat că plantele de cultură (cereale) extrag din pămînt la un hectar: 80 kg azot, 50 kg pentoxid de fosfor, 60 kg calciu, 160 kg oxid de potasiu, 1 000 kg carbon, sub formă de bioxid de carbon, provenit din putrefacții, căruia i

se adaugă încă 1 000 kg bioxid de carbon din aer. Pentru a reda subsolului elementele care îi lipsesc, îmbunătățind astfel pămîntul pentru cultură, se folosesc *îngrășăminte.*

Îngrășăminte cu azot. Îngrășămintele, după proveniența lor, pot fi naturale sau artificiale.

Dintre *îngrășămintele naturale*, cel mai întrebuințat este îngrășămîntul de fermă (gunoiul de grajd, compostul etc.), care conține azot, fosfor și potasiu, fiecare în proporție sub 1% (cantități neîndestulătoare, astfel încît la o îndelungată întrebuințare a acestor îngrășăminte, pămîntul totuși sărăcește). Marele avantaj, însă, al gunoiului de grajd este că încălzește solul, îl afînează și îi aduce unele substanțe care lipsesc îngrășămintelor artificiale.

Tot îngrășăminte naturale organice, ca și gunoiul de grajd, sînt: gunoaiele orașelor (resturile de legume, pește, carne, hîrtii), făina de oase și de coarne de animale, guano-ul (rămășițe de excremente de păsări și animale) etc.

Un bun îngrășămînt natural este și salpetrul de Chili (azotatul de sodiu), dar rezervele bogate în salpetru încep să se micșoreze, așa încît s-a pus problema înlocuirii lui cu alte îngrășăminte.

Întrucît îngrășămintele naturale nu mai sînt suficiente pentru a reda pămîntului puterea lui de rodire, se obțin pe cale artificială diferiți compuși care, introduși în sol, îl fertilizează.

În *îngrășămintele artificiale*, azotul este conținut sub formă de azotați, săruri de amoniu sau amoniac lichefiat.

Azotații de potasiu și de sodiu sînt asimilați de plante, însă din cauza marii lor solubilități și nefiind absorbiți de pămînt, sînt ușor spălați de ploaie. Sărurile de amoniu au o acțiune mai lentă decît azotații, astfel încît solul trebuie tratat întîi cu azotați.

Nitrocalcarul, care este un amestec de azotat de amoniu și carbonat de calciu, conține azotul, jumătate sub formă de amoniu, iar jumătate sub formă de azotat. Alt îngrășămînt cu azot este *cianamida de calciu.* Folosită ca atare, ea este otrăvitoare pentru plante și animale; de aceea se introduce în pămînt cu mult înainte de însămînțare. Acolo suferă o serie de transformări chimice, în urma cărora se formează săruri de amoniu și azotați.

În Republica Socialistă România, ca îngrășăminte cu azot se folosesc nitrocalcarul, azotatul de amoniu, sulfatul de amoniu și ureea.

În țara noastră, dezvoltarea unei industrii de îngrășăminte chimice și insecto-fungicide destinate agriculturii reprezintă una din direcțiile de dezvoltare a industriei chimice. Îndeosebi, industria îngrășămintelor cu azot se dezvoltă rapid, datorită bazei de materie primă existentă — gazul metan. Dezvoltarea producției de îngrășăminte cu azot s-a realizat în ultimii ani prin construirea noilor combinate chimice cu secții de amoniac, acid azotic, azotat de amoniu, uree, etc. cu instalații de mare capacitate. În afară de fabricile de la Făgăraș și Victoria, realizări în domeniul îngrășămintelor cu azot reprezintă fabricile din noile combinate chimice de la Piatra Neamț, Tg. Mureș, Craiova și Tr. Măgurele.

În cadrul preocupării principale în domeniul îngrășămintelor chimice, de a lărgi sortimentele, o importanță deosebită se acordă îngrășămintelor lichide, care conțin o proporție mai mare de azot în comparație cu alte tipuri de îngrășăminte cu azot și prezintă avantajul că toate lucrările de manipulare și împrăștiere sînt complet mecanizate.

Ca îngrășăminte lichide cu azot se menționează : apele amoniacale, amoniacul anhidru (lichefiat sub presiune) și, mai ales, amoniacații și carboamoniacații.

Amoniacații sînt soluții apoase ale îngrășămintelor minerale cu azot. Ca îngrășăminte cu azot din această categorie, largă utilizare au azotatul de amoniu și ureea, cu sau fără adaos de amoniac. Unii amoniacați pot conține peste 40% azot total.

Prin carboamoniacați se înțeleg îngrășămintele lichide cu azot pe bază de amoniac-azotat de amoniu, sau pe bază de amoniac-azotat de amoniu și uree, în care amoniacul liber este neutralizat cu bioxid de carbon.

Întrebuințarea îngrășămintelor cu azot este însă numai o latură a problemei generale a îngrășămintelor. Alegerea și întrebuințarea îngrășămintelor nu se fac la întîmplare, ci trebuie să se țină seamă de natura solului și de felul culturilor. De exemplu, un pămînt uscat are nevoie în primul rînd de îngrășăminte cu fosfor și apoi de cele cu azot. Un pămînt umed are nevoie atît de azot, cît și de fosfor.

FOSFORUL, P

Răspîndire în natură. Fosforul nu se găsește în stare liberă în natură ; în schimb este destul de răspîndit sub formă de compuși, mai ales ca fosfați de calciu. După originea și structura lor, zăcămintele de fosfați de calciu se împart în apatite și fosforite.

Apatitele sînt roci eruptive de origine vulcanică, mineralul de bază fiind fluorapatitul, $Ca_5[F(PO_4)_3]$; zăcăminte de apatit se găsesc în peninsula Kola, în Finlanda, Suedia, Spania, Africa de Sud.

Fosforitele sînt formații sedimentare de diferite tipuri. *Fosforitele carstice* sînt formate în golurile din roci calcaroase, prin acțiunea apelor subterane. Zăcăminte de acest tip se găsesc în Belgia, Franța, S.U.A. etc. *Fosforitele stratificate* cuprind diferite tipuri de zăcăminte de origine maritimă ; ele se găsesc în Maroc, S.U.A., U.R.S.S., R.D. Vietnam etc. *Fosforitele insulare* sînt formate din excremente de păsări pe insule cu climat uscat, ca de exemplu pe unele insule din Oceanul Pacific. La noi în țară există fosforite de peșteră rezultate din excremente de lilieci (ca de exemplu la Cioclovina).

Fosforul se găsește combinat și în corpul plantelor și al animalelor, sub formă de combinații anorganice, de exemplu în carapacea racilor și a scoicilor, în oasele vertebratelor, și sub formă de compuși organici, de exemplu în sînge, în păr, în gălbenușul de ou, în lapte, în fibre musculare, în celulele nervilor și ale creierului.

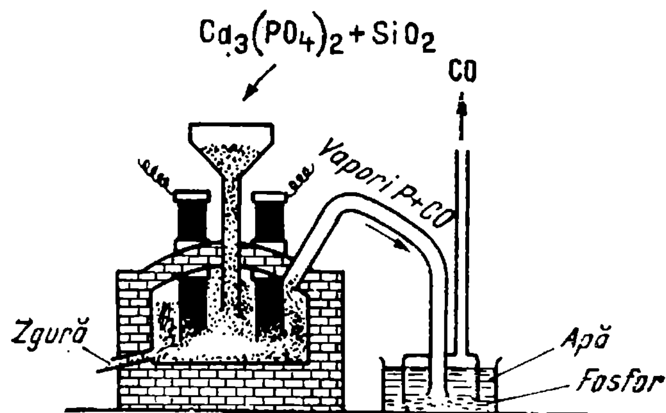
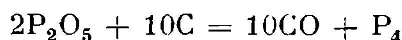


Fig. 156. Cuptor electric pentru prepararea fosforului.

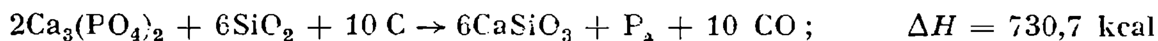
Preparare. Prepararea fosforului se bazează pe reducerea pentoxidului de fosfor cu cărbune, la temperatură înaltă :



$$2P_2O_5 + 10C = 10CO + P_4$$

În *industrie*, fosforul se prepară din fosfat tricalcic, provenit fie din făina de oase, fie din fosforite și apatite.

Fosfatul de calciu în amestec cu cărbune și nisip fin pulverizat se încălzește într-un cuptor electric (fig. 156), la o temperatură de peste 1 300°C ; se formează silicat de calciu, $CaSiO_3$, și anhidrida fosforică, P_4O_{10}, care este redusă de cărbune la P_4 :



$$2Ca_3(PO_4)_2 + 6SiO_2 + 10\,C \rightarrow 6CaSiO_3 + P_4 + 10\,CO; \qquad \Delta H = 730{,}7 \text{ kcal}$$

La temperatura înaltă din cuptorul electric, silicatul de calciu se topește formînd o zgură (care se îndepărtează din cuptor pe măsura formării ei), în timp ce fosforul trece în stare de vapori. Vaporii de fosfor distilați se condensează în vase cu apă. Astfel obținut, fosforul este impur. După purificare este turnat în forme de bastonașe și păstrat sub apă.

Dacă o parte din nisip este înlocuit cu alumină, se obține, final, ca zgură, un silicat alumino-calcic, care poate fi utilizat drept ciment.

Proprietăți. Fosforul apare în diferite modificații alotropice.

Fosforul alb. Fosforul alb se prezintă ca o masă albă-gălbuie, moale ca ceara, încît se poate tăia cu cuțitul. Densitatea lui este 1,82. Fosforul alb se topește la 44,1°C și fierbe la 280°C. Presiunea lui de vapori la temperatura obișnuită este mare. Fosforul are un miros neplăcut, care se apropie de cel al usturoiului.

Fosforul este insolubil în apă ; se dizolvă, însă, foarte bine în sulfură de carbon, eter, benzen, ulei de terebentină etc. Evaporînd cu încetul această soluție, fosforul cristalizează.

La fosforul alb se deosebesc două modificații cristaline. Fosforul obișnuit (α) este alcătuit din cristale cubice (densitate 1,82), care nu conduc curentul electric și se dizolvă ușor în dizolvanți organici, mai ales în sulfură de carbon. A doua varietate (β) rezultă din forma α la —77°C și este alcătuită din cristale hexagonale (cu densitatea 2,70). Proprietățile celor două forme cristaline sînt similare.

Molecula stabilă de fosfor este formată din patru atomi.

În moleculele P_4, cei patru atomi de fosfor ocupă pozițiile vîrfurilor unui tetraedru (fig. 157), unghiurile de valență fiind de 60°.

De abia peste 800°C începe disocierea moleculelor P_4 în molecule P_2, dar numai treptat, astfel încît la 1 700°C moleculele P_4 și P_2 sînt în număr egal. În soluție, fosforul este prezent de asemenea sub formă de molecule P_4.

Fosforul alb este foarte reactiv; îndeosebi cu oxigenul se combină ușor. Astfel, dacă se încălzește o bucată de fosfor la circa 50°C, el se aprinde și arde cu o flacără gălbuie, formînd pentoxid de fosfor:



$$P_4 + 5O_2 = 2P_2O_5; \quad \Delta H = -370 \text{ kcal/mol } P_2O_5$$

Aprinderea fosforului în aer este cu atît mai rapidă, cu cît el se găsește într-o stare mai fin divizată. De aceea, o hîrtie de filtru înmuiată într-o soluție de fosfor în sulfură de carbon se aprinde spontan de îndată ce sulfura de carbon se evaporă. (Sulfura de carbon, evaporîndu-se repede, lasă în porii hîrtiei fosforul în stare de diviziune foarte fină; suprafața de contact a fosforului cu oxigenul din aer fiind mai mare, aprinderea are loc mai repede.)

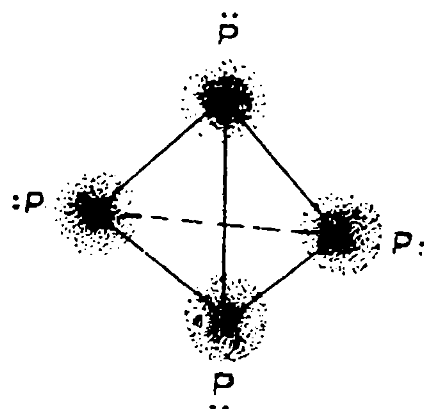


Fig. 157. Structura tetraedrică a moleculei P_4.

Din cauza aprinderii spontane a fosforului în aer, el trebuie păstrat sub apă.

În oxigen, fosforul se aprinde imediat și arde cu strălucire; arderea poate continua și sub apă.

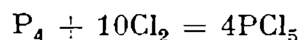
Caracteristic pentru fosforul alb este lumina pe care o emană cînd este în prezență de vapori de apă și oxigen, la o temperatură inferioară temperaturii lui de aprindere. Acest fenomen se numește *chimioluminiscență* (sau *fosforescență*). El se datorește energiei reacției de oxidare a fosforului, care în acest caz se manifestă sub formă de lumină.

Chimioluminiscența este produsă de vapori de fosfor. De aceea, cînd se ține la întuneric un pahar cu puțină apă în care se găsesc bucăți de fosfor, în jurul lor se observă luminiscența caracteristică fosforului. Tot așa, dacă într-un pahar se introduce o bucățică de fosfor umed și se umple paharul cu bioxid de carbon, la încălzire se poate vedea la întuneric cum la gura paharului, unde vaporii de fosfor sînt în contact cu aerul, iese o flacără verzuie fosforescentă.

Fosforul nu prezintă fenomenul de chimioluminiscență cînd este în contact cu oxigen pur la presiunea obișnuită; cînd presiunea oxigenului scade, luminiscența apare din nou. Alcoolul, eterul, sulfura de carbon, clorul, amoniacul etc. slăbesc chimioluminiscența fosforului.

Fenomenul de luminiscență a fost atribuit mecanismului înlănțuit al reacției de oxidare lentă a fosforului (*N. Semenov*, 1927). Pentru ca aceasta să se poată desfășura în aer, oxigenul trebuie să aibă o anumită presiune parțială (limita superioară fiind aproape de 700 mm Hg). Alcoolul, eterul, sulfura de carbon etc. au rol de inhibitori ai reacției înlănțuite.

Fosforul se aprinde spontan și arde în curent de clor; rezultă pentaclorura de fosfor:

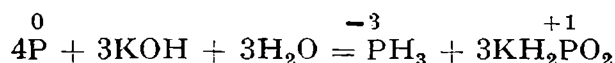


$$P_4 + 10Cl_2 = 4PCl_5$$

Cu hidrogenul, fosforul se combină în mod indirect, trecînd în hidrogen fosforat, PH_3. La temperaturi înalte, reacționează cu metalele, formînd fosfuri.

Din cauza reactivității lui față de oxigen, fosforul este un reducător puternic. Astfel, acidul azotic concentrat îl transformă în acid fosforic, reacție care este foarte energică.

Cu hidroxizii alcalini se combină cu formare de fosfină și hipofosfit alcalin. Este un proces în care fosforul este concomitent redus și oxidat:



$$4\overset{0}{P} + 3KOH + 3H_2O = \overset{-3}{P}H_3 + 3KH_2\overset{+1}{P}O_2$$

Fosforul alb este foarte otrăvitor; în cantitatea de numai 0,1 g omoară un om. Introdus în stomac produce vărsături cu dureri mari și moarte.

Fosforul roșu. Fosforul alb, păstrat într-un vas de sticlă transparentă și incoloră, capătă cu timpul o culoare roșie deschisă; el trece într-o modificație alotropică, fosforul roșu. Această transformare a fosforului alb se produce cu încetul și numai la suprafață, sub acțiunea luminii; sub acțiunea căldurii, transformarea are loc mult mai repede și aproape în întregime. De aceea, dacă se încălzește la 240—260°C, în absență de aer fosfor topit (preferabil în prezența luminii sau a unui catalizator, cum este iodul sau sodiul) rezultă fosfor roșu.

Fosforul roșu se deosebește de fosforul alb prin reactivitate chimică mai mică, insolubilitate în unii dizolvanți organici, cum este sulfura de carbon, și caracterul netoxic.

Culoarea, presiunea de vapori, punctul de topire și alte caracteristici ale fosforului roșu depind de temperatura și durata încălzirii în timpul preparării. Astfel, culoarea variază de la roșu la violet, presiunea de vapori devine constantă numai dacă încălzirea s-a făcut un timp peste 550°C. Aceste constatări au dus la concluzia că fosforul roșu este în realitate *modificația violetă* a fosforului, impurificată cu *fosforul stacojiu.*(Fosforul violet are o structură cristalină romboedrică, iar fosforul stacojiu este amorf.)

Fosforul roșu sublimează la 416°C la presiune atmosferică. El se topește la 589,5°C, cînd presiunea lui de vapori este 43,1 at. Lichidul este incolor, ca și cel rezultat la topirea fosforului alb.

La temperatura obișnuită, fosforul roșu nu are miros și nu manifestă fenomenul de luminiscență. Este însă oxidat de acidul azotic la acid fosforic.

Fosforul negru. Se mai cunoaște și altă modificație alotropică a fosforului. Astfel, supus unei presiuni foarte înalte (12000 at) și încălzit la 200°C, fosforul alb trece în *fosfor negru.* În comportare, acesta se aseamănă cu fosforul roșu; este dur, casant și insolubil în sulfură de carbon, dar este mai reactiv și conduce curentul electric. Structura lui este asemănătoare grafitului.

Proprietățile modificațiilor alotropice colorate ale fosforului se datoresc structurii lor macromoleculare.

Întrebuințări. Fosforul alb fiind otrăvitor are puține întrebuințări; în cantități reduse este folosit la prepararea unor antidăunători (pentru stîrpirea șobolanilor și a șoarecilor). În metalurgie este întrebuințat pentru prepararea unor aliaje de fier, cupru sau staniu. În timp de război fosforul

a fost întrebuințat la fabricarea bombelor incendiare sau pentru umplerea proiectilelor de artilerie.

Fosforul roșu are aproape aceleași întrebuințări ca și fosforul alb; mari cantități sînt folosite la fabricarea chibriturilor.

COMBINAȚIILE FOSFORULUI

Atomul de fosfor are cinci electroni pe stratul electronic exterior. De aceea, în combinațiile cu hidrogenul și metalele, fosforul are numărul de oxidare trei, pe cînd în combinațiile cu oxigenul, numărul lui de oxidare maxim este cinci.

Diferitele numere de oxidare pe care le poate manifesta fosforul în combinațiile sale sînt următoarele:

Numărul de oxidare	+5	+3	+1	0	−2	−3
Exemple de combinații	P_2O_5 H_3PO_4	P_2O_3 H_3PO_3	— H_3PO_2	P_4 —	P_2H_4 —	PH_3 —

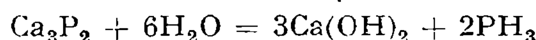
Fosforul este mai puțin electronegativ decît azotul.

COMBINAȚIILE FOSFORULUI CU HIDROGENUL

Fosforul formează cu hidrogenul două combinații: *fosfina*, PH_3, și *difosfina*, P_2H_4.

Fosfina, adică hidrogenul fosforat gazos, este un gaz cu miros de usturoi. La aer se aprinde de la sine din cauza conținutului său în difosfină, un lichid foarte inflamabil cu care se găsește totdeauna în amestec; în stare pură nu se aprinde decît la temperaturi peste 150°C.

Fosfina se obține prin descompunerea fosfurii de calciu cu apă:



$$Ca_3P_2 + 6H_2O = 3Ca(OH)_2 + 2PH_3$$

sau prin reacția dintre fosforul alb cu o soluție concentrată de hidroxid alcalin:



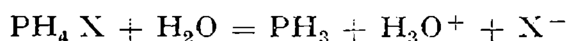
$$P_4 + 3KOH + 3H_2O = 3KH_2PO_2 + PH_3$$

Fosfina este foarte toxică.

Săruri de fosfoniu. După cum amoniacul poate reacționa cu acidul clorhidric formînd clorura de amoniu, NH_4Cl, tot așa și fosfina poate reacționa cu acidul clorhidric formînd un compus cu formula PH_4Cl, care a fost numit *clorură de fosfoniu*.

Se mai cunosc și alte săruri de fosfoniu, de exemplu iodura de fosfoniu, PH_4J, sau bromura de fosfoniu, PH_4Br. Sărurile de fosfoniu sînt

mai puțin stabile decît sărurile de amoniu. Ele reacționează cu apa formînd fosfina :



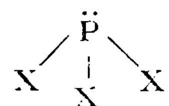
$$PH_4X + H_2O = PH_3 + H_3O^+ + X^-$$

De aceea, hidroliza iodurii de fosfoniu în soluție alcalină este o metodă de a prepara fosfina pură.

COMBINAȚIILE FOSFORULUI CU HALOGENII

Compușii binari ai fosforului cu halogenii sînt de obicei tri- și pentahalogenuri (tetrahalogenurile sînt mai puțin cunoscute).

Trihalogenurile de fosfor, PX_3, se obțin prin reacția directă între fosfor și halogeni în condiții controlate, pentru a nu se forma alte halogenuri. Trihalogenurile au structură de piramidă cu atomul de fosfor în vîrf :



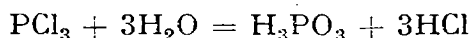
Datorită perechii de electroni neparticipanți ai atomului de fosfor, trihalogenurile au caracter nesaturat. Ele reacționează cu halogenii formînd *pentahalogenuri*, PX_5 ; cu oxigenul formează *oxihalogenuri*, POX_3.

Dintre trihalogenuri, mai importantă este *triclorura de fosfor*, PCl_3, care rezultă din combinarea fosforului alb cu clorul :



$$P_4 + 6Cl_2 = 4PCl_3; \qquad \Delta H = -76 \text{ kcal/mol.}$$

Este un lichid incolor, cu miros sufocant și efect lacrimogen. Hidrolizează cu ușurință formînd acid clorhidric și acid fosforos :

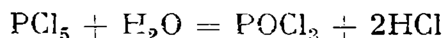


$$PCl_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HCl$$

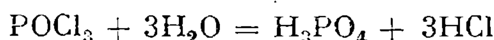
din care cauză fumegă la aer.

Pentahalogenurile de fosfor, PX_5, sînt mai puțin stabile decît trihalogenurile respective, cea mai stabilă fiind pentafluorura de fosfor, PF_5 ; pentaiodura nu se cunoaște.

Pentaclorura de fosfor, PCl_5, este o substanță solidă care hidrolizează ușor formînd, în prima etapă, oxiclorură de fosfor, care în a doua etapă trece în acid fosforic :



$$PCl_5 + H_2O = POCl_3 + 2HCl$$



$$POCl_3 + 3H_2O = H_3PO_4 + 3HCl$$

Și pentaclorura de fosfor fumegă la aer (din cauza formării acidului clorhidric).

COMBINAȚIILE FOSFORULUI CU OXIGENUL

OXIZII FOSFORULUI

Fosforul formează oxizi cu compoziția moleculară: P_4O_6, numit *trioxid de fosfor*; P_4O_{10}, numit *pentoxid de fosfor*; $(PO_2)_n$, numit *tetroxid de fosfor* (și PO_3 sau P_2O_6, care este un peroxid). Oxizii P_4O_6 și P_4O_{10} sînt anhidridele acizilor fosforos, H_3PO_3, și fosforic, H_3PO_4. —

Trioxidul de fosfor, P_4O_6, rezultă prin oxidarea controlată a fosforului alb. Deși în mod curent formulat ca monomer și numit trioxid, atribuindu-i-se formula P_2O_3, oxidul este în realitate un dimer. Se prezintă ca o masă cristalină, de culoare albă, care se topește la 23,8°C și fierbe la 173°C; este volatil. La aer se oxidează cu manifestare de luminescență trecînd în pentoxid de fosfor.

Trioxidul de fosfor este transformat de apa rece în acid fosforos, H_3PO_3, dar reacționează violent cu apa fierbinte trecînd în fosfină, PH_3, și acid fosforic, H_3PO_4. Reacționează cu clorul și bromul, iar cu sulful la peste 150°C. Cu acidul clorhidric trece în triclorură de fosfor și acid fosforos.

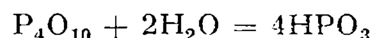
Trioxidul de fosfor este foarte toxic.

Pentoxidul de fosfor, P_4O_{10}, este produsul de oxidare completă a fosforului în aer sau oxigen. El este o substanță albă, cristalină, care sublimează la 358,9°C. Încălzit sub presiune la temperaturi mai înalte, devine sticlos-amorf.

Deși numit în mod obișnuit pentoxid de fosfor și formulat ca monomer, P_2O_5, determinările de structură (prin metoda difracției electronilor) au stabilit că acest oxid este un dimer, P_4O_{10}.

Pentoxidul de fosfor reacționează cu apa cu multă energie și dezvoltare de căldură (35 kcal/mol).

După cantitatea de apă cu care se combină, pentoxidul de fosfor formează la rece, acidul metafosforic, HPO_3:



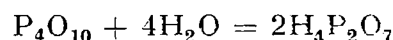
$$P_4O_{10} + 2H_2O = 4HPO_3$$

iar la cald, acidul ortofosforic, H_3PO_4:



$$P_4O_{10} + 6H_2O = 4H_3PO_4$$

și, eventual, acidul pirofosforic, $H_4P_2O_7$:



$$P_4O_{10} + 4H_2O = 2H_4P_2O_7$$

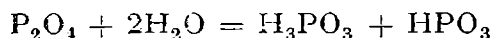
Pentoxidul de fosfor fiind higroscopic, nu trebuie ținut în aer umed.

Din cauza reactivității sale mari cu apa, pentoxidul de fosfor este un deosebit de bun agent de uscare și deshidratare.

Prin topirea pentoxidului de fosfor cu oxizi bazici rezultă săruri de tipuri diferite, după condițiile experimentale.

Tetroxidul de fosfor, cu formula atribuită P_2O_4, este în realitate un bioxid de fosfor polimer $(PO_2)_n$. Se prezintă în stare cristalină și, peste

180°C, sublimează. Deși formal este anhidrida acidului hipofosforic, $H_4P_2O_6$, cu apa nu formează acest acid, ci un amestec de acid metafosforic și acid fosforos :



$$P_2O_4 + 2H_2O = H_3PO_3 + HPO_3$$

Se consideră un oxid mixt al fosforului trivalent și al fosforului pentavalent.

OXOACIZII FOSFORULUI

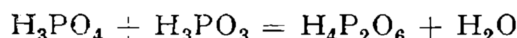
Fosforul formează mai mulți oxoacizi (de la care derivă o serie de fosfați) :

H_3PO_2	— acid hipofosforos	$M^IPO_2H_2$	— hipofosfit
HPO_2	— acid metafosforos	M^IPO_2	— metafosfit
$H_4P_2O_5$	— acid pirofosforos	$M^I_2P_2O_5H_2$	— pirofosfit
H_3PO_3	— acid ortofosforos (fosforos)	$M^I_2PO_3H$	— ortofosfit
$H_4P_2O_6$	— acid hipofosforic	$M^I_4P_2O_6$	— hipofosfat
HPO_3	— acid metafosforic	M^IPO_3	— metafosfat
$H_5P_3O_{10}$	— acid trifosforic (tripolifosforic)	$M^I_5P_3O_{10}$	— tripolifosfat
$H_4P_2O_7$	— acid pirofosforic	$M^I_4P_2O_7$	— pirofosfat
H_3PO_4	— acid ortofosforic	$M^I_3PO_4$	— ortofosfat
H_3PO_5	— acid peroxomonofosforic	$M^I_3PO_5$	— peroxomonofosfat
$H_4P_2O_8$	— acid peroxodifosforic	$M^I_4P_2O_8$	— peroxodifosfat

Pentoxidului de fosfor, P_4O_{10}, îi corespunde *acidul fosforic* (*ortofosforic*) H_3PO_4. De la acesta, prin eliminare parțială de molecule de apă între două molecule de acid (condensare) derivă mai mulți acizi condensați, dintre care mai importanți sînt *acidul pirofosforic*, $H_4P_2O_7$, și acizii *metafosforici*, $(HPO_3)_n$, unde $n = 3, 4, 5, 6$. Ei derivă de la fosforul cu numărul de oxidare +5.

Trioxidului de fosfor, P_4O_6, îi corespunde *acidul fosforos*, H_3PO_3, de la care derivă ca acizi condensați : *acidul pirofosforos*, $H_4P_2O_5$, și *acidul metafosforos*, HPO_2. În acești compuși, fosforul are numărul de oxidare +3.

Un număr intermediar de oxidare (+4) prezintă fosforul în *acidul hipofosforic*, $H_4P_2O_6$; acesta poate fi considerat rezultat prin condensarea unei molecule de acid fosforic cu o moleculă de acid fosforos :

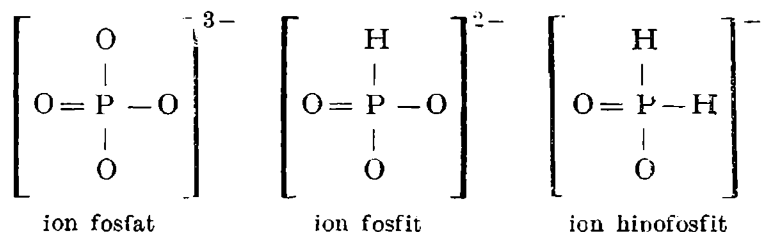


$$H_3PO_4 + H_3PO_3 = H_4P_2O_6 + H_2O$$

(Aceasta nu este însă o metodă de obținere a acestui acid.)

De la acidul fosforic mai derivă și doi peroxoacizi : *acidul peroxomonofosforic*, H_3PO_5, și acidul *peroxodifosforic*, $H_4P_2O_8$, rezultați prin înlocuirea unei grupe — OH din acidul pirofosforic, cu o grupă — O—OH (peroxo).

În acizii oxigenați, fosforul are numărul de coordinație patru. Toți oxoacizii fosforului au legături P—OH în care atomul de hidrogen este ionizabil; atomii de hidrogen în legături P—H nu sînt ionizați. Așa se poate explica de ce acidul fosforos, care conține un atom de hidrogen legat de atomul de fosfor, ca și atomii de oxigen, este un acid bibazic, deși conține trei atomi de hidrogen în moleculă, iar acidul hipofosforos, care conține doi atomi de hidrogen legați de atomul de fosfor, este un acid monobazic, deși conține trei atomi de hidrogen în moleculă :

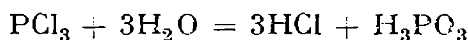


Acizii fosforici condensați fiind rezultați prin eliminarea unei molecule de apă între două grupe OH, conțin doi atomi de fosfor uniți printr-un atom de oxigen.

Dintre oxoacizii fosforului se menționează acidul fosforos și, îndeosebi, acidul fosforic.

ACIDUL FOSFOROS, H_3PO_3

Acidul fosforos se formează, după cum s-a arătat, prin acțiunea apei asupra trioxidului de fosfor. Mai ușor se obține prin hidroliza triclorurii de fosfor la rece :



$$PCl_3 + 3H_2O = 3HCl + H_3PO_3$$

Este o substanță cristalină, incoloră, foarte solubilă în apă ; se topește la 74°C. Sub acțiunea căldurii suferă o reacție de oxido-reducere cu formare de acid fosforic și fosfină :



$$4H_3PO_3 = 3H_3PO_4 + PH_3$$

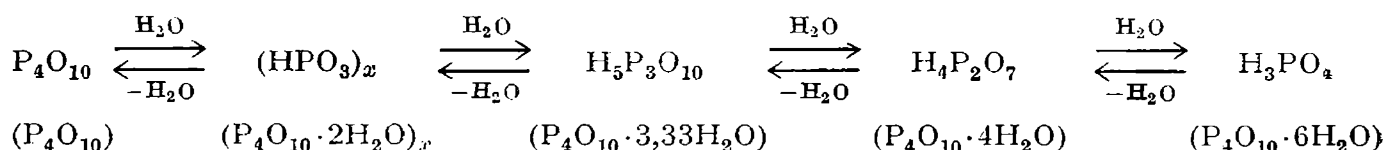
Acidul fosforos este un reducător destul de energic ; astfel poate separa argintul din sărurile de argint.

Acidul fosforos este un acid de tărie medie ($K_1 = 10^{-2}$; $K_2 = 2 \cdot 10^{-7}$) ; fiind bibazic formează două tipuri de săruri : fosfiți primari, $M^IH_2PO_3$, și fosfiți secundari, $M^I_2HPO_3$.

ACIDUL FOSFORIC, H_3PO_4

Acidul ortofosforic, numit pe scurt *acid fosforic*, se prepară prin tratarea cu apă, la cald, a pentoxidului de fosfor. (El se obține însă amestecat cu acid pirofosforic și acid metafosforic.)

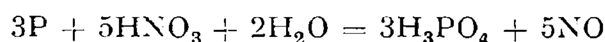
Rezultînd prin hidratarea pentoxidului de fosfor, acidul ortofosforic, ca și ceilalți acizi fosforici, se găsesc între ei și față de anhidrida fosforică ca termenii următoarei scheme de hidratare-deshidratare :



$$P_4O_{10} \underset{-H_2O}{\overset{H_2O}{\rightleftarrows}} (HPO_3)_x \underset{-H_2O}{\overset{H_2O}{\rightleftarrows}} H_5P_3O_{10} \underset{-H_2O}{\overset{H_2O}{\rightleftarrows}} H_4P_2O_7 \underset{-H_2O}{\overset{H_2O}{\rightleftarrows}} H_3PO_4$$

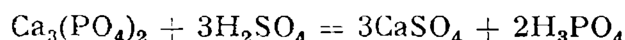
$$(P_4O_{10}) \quad (P_4O_{10}\cdot 2H_2O)_x \quad (P_4O_{10}\cdot 3{,}33H_2O) \quad (P_4O_{10}\cdot 4H_2O) \quad (P_4O_{10}\cdot 6H_2O)$$

În stare pură, acidul fosforic se obține prin oxidarea fosforului cu acid azotic :



$$3P + 5HNO_3 + 2H_2O = 3H_3PO_4 + 5NO$$

În *industrie*, se prepară prin acțiunea acidului sulfuric asupra fosfatului tricalcic, provenit fie din minerale, fie din făină de oase :



$$Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 = 3CaSO_4 + 2H_3PO_4$$

Operația se face amestecînd fosfatul tricalcic cu acid sulfuric de concentrație 1 : 3, în vase speciale de amestecare, de unde masa obținută este trecută în filtre-prese (ghipsul rămas în filtru poate fi întrebuințat drept îngrășămînt, deoarece mai conține mici cantități de fosfați). Acidul fosforic obținut se concentrează pînă cînd devine ca un sirop, formă în care este adus în consum. Acest produs nu este acid ortofosforic pur, ci conține și acid pirofosforic. El poate fi cristalizat prin răcire energică.

La noi în țară se fabrică acid fosforic la Combinatele de îngrășăminte chimice de la Valea Călugărească și Turnu Măgurele folosind ca materii prime apatite și acid sulfuric.

Acidul fosforic cristalizează în cristale rombice, delicvescente, care se topesc la 42,3°C ; este solubil în orice proporție în apă. Este un acid tribazic de tărie medie : ($K_1 = 7{,}1 \cdot 10^{-3}$; $K_2 = 8{,}0 \cdot 10^{-8}$; $K_3 \approx 4 \cdot 10^{-13}$).

Așa-numiții *acizi fosforici tari*, adică cei care conțin mai mult P_2O_5 decît corespunde acidului orto (peste 72,4%), sînt amestecuri de acizi condensați.

Prin încălzire la 200—300°C, acidul fosforic trece complet în acid pirofosforic :



$$2H_3PO_4 \rightleftarrows H_4P_2O_7 + H_2O$$

o masă albă sticloasă, foarte solubilă în apă. Prin încălzire mai înaintată trece în acid metafosforic, $(HPO_3)_n$, cu aspect sticlos, delicvescent și solubil în apă (*acid fosforic glacial*).

Acidul ortofosforic este redus de cărbune la temperatură înaltă :



$$2H_3PO_4 + 5C = 2P + 5CO + 3H_2O$$

Acidul fosforic se întrebuințează în industria chimică pentru fabricarea unor îngrășăminte și produse și ca stabilizant pentru apa oxigenată ; în industria farmaceutică, pentru diferite medicamente și limonade ; în industria ceramică fină, pentru smălțuit ; în industria textilă, ca mordant la imprimarea și colorarea țesăturilor ; în stomatologie, pentru chituri de plombe, etc.

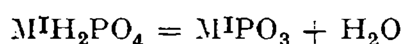
Deoarece fierul tratat cu o soluție de acid fosforic este protejat contra ruginii prin stratul de fosfat de fier format la suprafață, acidul fosforic este întrebuințat la procedeul de „fosfatare“ (sau „parkerizare“).

Sărurile acidului fosforic. *Fosfații* (sărurile acidului fosforic) sînt produse foarte importante. Acidul fosforic fiind un acid tribazic, formează trei tipuri de săruri :

— fosfații biacizi, numiți și fosfați primari, $M^IH_2PO_4$;
— fosfații monoacizi, numiți și fosfați secundari, $M_2^IHPO_4$;
— fosfații neutri, numiți și fosfați terțiari, $M_3^IPO_4$.

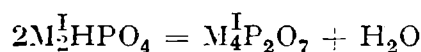
Fosfații se comportă diferit la încălzire :

— fosfații primari, prin încălzire, pierd apă și trec în metafosfați :



$$M^IH_2PO_4 = M^IPO_3 + H_2O$$

— fosfații secundari pierd apă și trec în pirofosfați :



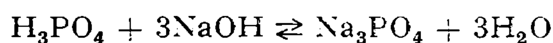
$$2M_2^IHPO_4 = M_4^IP_2O_7 + H_2O$$

— iar fosfații terțiari rămîn neschimbați.

Toți fosfații alcalini sînt solubili în apă ; dintre ceilalți fosfați, numai fosfații primari sînt solubili în apă.

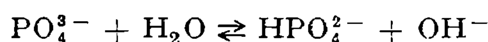
Fosfații alcalini se obțin tratînd, în cantități corespunzătoare, acidul fosforic cu soluții de hidroxizi sau carbonați alcalini. Fosfații insolubili se obțin din fosfați solubili prin reacții de dublu schimb.

Dintre fosfații de sodiu, *fosfatul trisodic*, $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$, are importanță tehnică. El se obține tratînd acidul fosforic cu un exces de hidroxid de sodiu, pentru a deplasa cît mai mult spre dreapta echilibrul reacției :



$$H_3PO_4 + 3NaOH \rightleftarrows Na_3PO_4 + 3H_2O$$

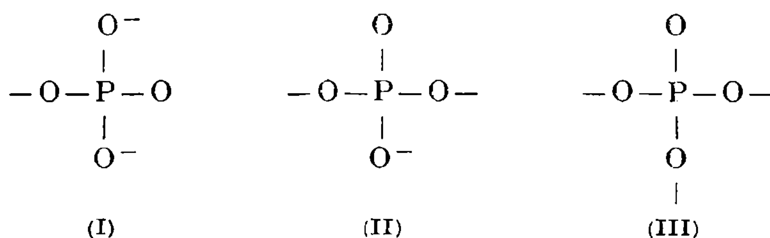
Fosfatul trisodic hidrolizează puternic, soluția avînd caracter alcalin :



$$PO_4^{3-} + H_2O \rightleftarrows HPO_4^{2-} + OH^-$$

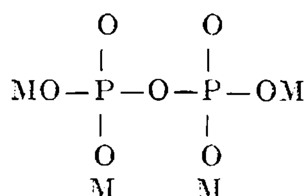
Este o sare cristalină, albă, folosită pentru dedurizarea apelor, ca praf de spălat etc.

Fosfații condensați conțin mai mulți atomi de fosfor și au legături P—O—P. În structura lor s-au identificat unități de tipul :

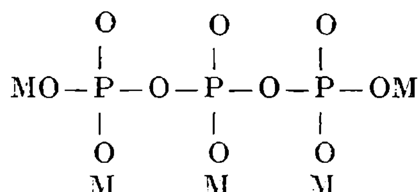


după poziția lor în moleculă : finală (I), intermediară (II) și de ramificație (III). Aceste unități pot fi incluse în : a) lanțuri (polifosfați) conținînd 2—10 atomi de fosfor sau b) cicluri (metafosfați) conținînd 3—7 sau mai mulți atomi de fosfor.

Polifosfații liniari sînt săruri ale anionilor cu formula generală $[P_nO_{3n+1}]^{(n+2)-}$ ca, de exemplu, dipolifosfații (pirofosfații), $M_4^IP_2O_7$, sau tripolifosfații, $M_5^IP_3O_{10}$:

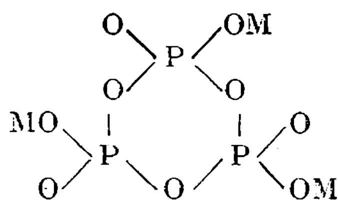


dipolifosfat

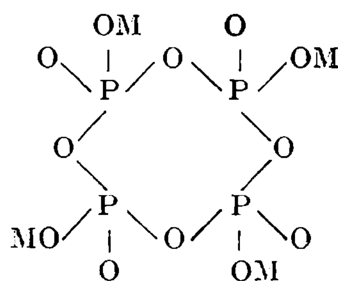


tripolifosfat

Polifosfații ciclici sînt săruri ale anionilor cu formula generală $[P_nO_{3n}]^{n-}$ ca, de exemplu, trimetafosfații, $M_3^IP_3O_9$, sau tetrametafosfații, $M_4^IP_4O_{12}$:



trimetafosfat



tetrametafosfat

Fosfații condensați se prepară de obicei prin deshidratarea ortofosfaților în diferite condiții de temperatură, prin hidratarea unor specii deshidratate etc. Ei formează cu multe metale combinații complexe solubile. Unii polifosfați liniari, cum este tripolifosfatul de sodiu, se folosesc în industrie pentru dedurizarea apelor, ca materie primă la fabricarea unor detergenți și ca agenți de flotație în industria minieră. Polifosfații de sodiu și cei de amoniu folosesc drept îngrășăminte.

Pentru obținerea tripolifosfatului de sodiu, la noi în țară s-a realizat o instalație modernă la Uzinele de îngrășăminte chimice Valea Călugărească.

IMPORTANȚA FOSFORULUI ÎN NATURĂ

Fosforul, ca și azotul, urmează în natură un circuit închis. El se găsește în pămînt ca fosfați, fie naturali, fie introduși ca îngrășăminte. Din pămînt el trece în plante, fiind un component al proteinelor.

Animalele se hrănesc cu plante și asimilează fosforul, care intră în compoziția oaselor, creierului și nervilor. Prin moartea animalelor, fosforul se întoarce în pămînt, închizînd astfel circuitul fosforului în natură.

Fosforul din pămînt fiind continuu consumat de plante, cu timpul se împuținează; de aceea este nevoie ca pămîntul să fie din cînd în cînd amendat cu produse cu fosfor. Valoarea îngrășămintelor cu fosfor se apreciază după conținutul în P_2O_5.

Dintre toți fosfații din natură, mai important este fosfatul tricalcic, $Ca_3(PO_4)_2$, care, prin fosforul pe care îl conține, are un rol însemnat la hrănirea plantelor. Cum plantele nu pot asimila direct fosfatul tricalcic, acesta fiind greu solubil în apă, rădăcinile plantelor secretă substanțe acide, care transformă fosfatul tricalcic în fosfat monocalcic, care este solubil. Este un fel de

mistuire, comparabilă cu digestia la animale. Deoarece, însă, plantele nu pot da totdeauna suficiente secreții acide care să producă această transformare, fosfatul tricalcic, natural sau cel din oase, înainte de a fi folosit ca îngrășămînt, trebuie trecut în fosfat monocalcic.

Îngrășăminte cu fosfor. Din punct de vedere chimic — tehnologic, îngrășămintele cu fosfor se clasifică în : îngrășăminte simple și îngrășăminte compuse.

Îngrășămintele simple au în compoziția lor un singur element nutritiv, — fosforul. Ele se obțin prin atacul fosfaților naturali pe diferite căi. Fosfații naturali folosiți în acest scop sînt săruri de calciu ale acidului ortofosforic, de care se mai leagă un anion, de obicei monovalent (F^-, Cl^-, OH^-). Combinațiile chimice respective, care fac parte din clasa apatitelor, pot fi reprezentate prin formula generală $Ca_5(PO_4)_3X$. Transformarea fosfatului tricalcic, neasimilabil pentru plante, în fosfat monocalcic se face prin tratarea materiei prime cu acizi.

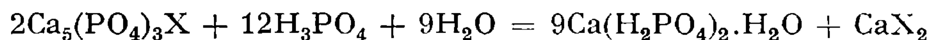
Cînd solubilizarea se face cu acid sulfuric :



$$2Ca_5(PO_4)_3X + 7H_2SO_4 = 3Ca(H_2PO_4)_2 + 7CaSO_4 + 2HX$$

se obține un produs cunoscut sub numele de *superfosfat simplu*. În realitate are o compoziție mult mai complexă, conținînd pe lîngă ghips, rezultat din reacție, apatit nereacționat, mici cantități de acid fosforic liber, diferiți compuși cu fier, aluminiu, magneziu, care pot altera solubilitatea superfosfatului prin formare de fosfați insolubili etc. Conținutul în P_2O_5 asimilabil din superfosfat este 16—18%.

Dacă atacul fosfaților naturali se face cu acid fosforic :



$$2Ca_5(PO_4)_3X + 12H_3PO_4 + 9H_2O = 9Ca(H_2PO_4)_2.H_2O + CaX_2$$

se obține așa-numitul *superfosfat concentrat* sau *superfosfat triplu*. El conține 46—50% P_2O_5 și este format, practic, numai din fosfat monocalcic.

Uneori fosfații naturali se solubilizează și cu acid clorhidric sau acid azotic.

Tot îngrășăminte simple de fosfor sînt și *termofosfații*, care se obțin printr-o acțiune termică asupra fosfaților naturali, cu adaosuri de produse care modifică structura apatitică transformîndu-i în produse mai solubile; de exemplu cu silicați de magneziu rezultă *termofosfați magnezieni*, cu săruri alcaline (carbonat de sodiu, sulfat de sodiu sau de potasiu etc.) rezultă *termofosfați alcalini*.

Un important îngrășămînt cu fosfor este și *zgura Thomas*, care rezultă în cuptoarele de la fabricarea oțelului ; ea este însă mai greu asimilabilă pentru plante decît superfosfații.

Îngrășămintele compuse conțin, pe lîngă fosfor, cel puțin încă un element nutritiv, fie legat chimic, fie în amestec. Se deosebesc două tipuri de astfel de îngrășăminte : *îngrășăminte complexe* și *îngrășăminte mixte*.

Îngrășămintele complexe se obțin de obicei printr-un proces chimic, ca de exemplu prin atacul fosfaților naturali cu : acid azotic (cu sau fără adaos de CO_2), amestec de acid azotic și acid sulfuric, amestec de acid azotic și acid fosforic etc. Îngrășămintele complexe sînt de tip *nitrofos* sau *nitrofoska*. Există și îngrășăminte de tipul *fosfați de amoniu*, care se fabrică din acid fosforic și amoniac.

Avantajele oferite de îngrășămintele complexe sînt atît faptul că conțin mai multe elemente nutritive, cît și concentrația mai mare în substanța activă (la cele de tip nitrofos, concentrația în substanța activă este 28—42%, iar la cele de tip fosfați de amoniu, concentrația în substanță activă este 59—66%).

Îngrășămintele mixte se obțin de obicei printr-un proces mecanic de amestecare a unor îngrășăminte simple sau complexe conținînd diferite elemente nutritive. Ele pot fi de tipul NP, NPK, NPKMg etc. Tot îngrășămînt mixt este considerat și *superfosfatul amonizat*, care conține, pe lîngă fosfor, 2,5—3% azot, obținut prin neutralizarea acidității libere a superfosfatului cu amoniac, cum și din reacția între fosfatul monocalcic și amoniac, cînd rezultă fosfat bicalcic și fosfat monoamoniacal:



$$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O + NH_3 \rightleftarrows CaHPO_4 + (NH_4)H_2PO_4 + H_2O$$

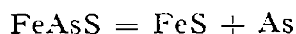
Industria de îngrășăminte cu fosfor din țara noastră a marcat o dezvoltare rapidă, fiind asigurată de producția Uzinei de superfosfat și acid sulfuric Năvodari, Uzina de îngrășăminte chimice Valea Călugărească, Combinatul chimic de la Tîrnăveni și, pentru îngrășăminte mixte, Uzina de îngrășăminte mixte de la Tr. Măgurele.

ARSENUL, As

Arsenul este un element destul de rar răspîndit în natură. Se găsește cîte odată în stare nativă. De obicei este combinat cu sulful sub formă de sulfuri : *realgar*, As_4S_4, sau *auripigment*, As_2S_3, de arsenuri : *smaltina*, $CoAs_2$, *nichelina*, Ni_2As_2, dar mai ales sub formă de amestecuri izomorfe de sulfuri și arsenuri, adică sulfoarseniuri : *mispichel*, FeAsS, *cobaltină*, CoAsS etc. Pirita conține mai totdeauna mici cantități de arsen.

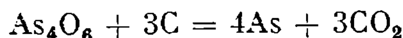
Arsenul se mai găsește în cantități foarte mici sub formă de oxid, ca As_2O_3, *arsenolitul*.

Arsenul se extrage din sulfoarseniuri prin încălzire în absența aerului. El se volatilizează și sublimează pe pereții superiori ai cuptorului :



$$FeAsS = FeS + As$$

De asemenea se obține prin reducerea trioxidului de arsen cu cărbune :



$$As_4O_6 + 3C = 4As + 3CO_2$$

Arsenul se prezintă în mai multe stări alotropice. Modificația obișnuită este *arsenul metalic* sau *cenușiu*, cristalizat în sistemul hexagonal;

el conduce curentul electric. Arsenul metalic este casant, sublimează pe la 633°C, vaporii fiind formați din molecule tetraatomice (ca și la fosfor), care la 1 700°C devin biatomice. Arsenul se topește (sub presiune de 36 At) la 817°C ; vaporii de arsen sînt incolori. Prin răcirea bruscă a vaporilor în aer lichid se obține *arsenul galben*, care este moale ca ceara și cristalizat în sistemul cubic ; el nu este bun conducător de electricitate și de căldură și este solubil în sulfură de carbon. În acest dizolvant, molecula lui este tetraatomică. Are proprietăți reducătoare ca și fosforul alb. Arsenul galben este nestabil ; cu timpul, și mai ales sub acțiunea luminii, se transformă în arsen cenușiu metalic.

La trecerea arsenului galben în arsen metalic apare deseori o altă modificație alotropică a arsenului, și anume *arsenul negru*. Sub această modificație se separă arsenul cînd rezultă prin descompunerea termică a hidrogenului arseniat. Arsenul negru este sticlos, amorf. Se pare că este o formă fin divizată de arsen cenușiu.

Prin încălzire, arsenul arde cu flacără albastră răspîndind un miros caracteristic de usturoi ; rezultă As_2O_3. Sub formă de pulbere, arde în clor cu flacără albă, dînd clorura de arsen, $AsCl_3$.

Acidul azotic și apa regală oxidează arsenul în acid arsenic (analog fosforului). Acidul sulfuric concentrat, ca și soluțiile alcaline, îl transformă la cald în acid arsenios.

Arsenul intră în compoziția multor aliaje (le face mai fărîmicioase), asemănîndu-se prin aceasta cu fosforul și antimoniul. Dintre aliajele cu arsen, mai importante sînt cele de plumb, întrebuințate pentru alice, litere tipografice etc.

COMBINAȚIILE ARSENULUI

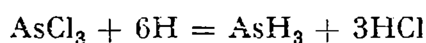
Arsenul poate forma combinații atît cu hidrogenul, cînd are numărul de oxidare −3, cît și cu oxigenul, cînd are numărul de oxidare +3 sau +5 :

Număr de oxidare	+5	+3	0	−3
Exemple de combinații	As_2O_5 H_3AsO_4	As_2O_3 H_3AsO_3	As	AsH_3

Toate combinațiile arsenului sînt toxice ; pe aceasta se bazează folosirea lor ca antidăunători.

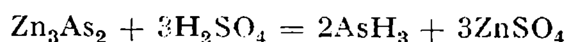
COMBINAȚIILE ARSENULUI CU HIDROGENUL

Hidrogenul arseniat, AsH_3, numit și *arsină* (monoarsină), se obține prin acțiunea hidrogenului asupra unei combinații solubile de arsen :



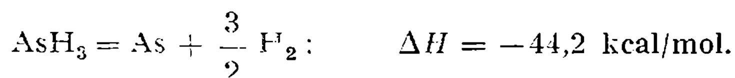
$$AsCl_3 + 6H = AsH_3 + 3HCl$$

Pentru obținerea de cantități mai mari de hidrogen arseniat se tratează o arseniură metalică cu un acid; de exemplu arseniura de zinc cu acid sulfuric diluat:



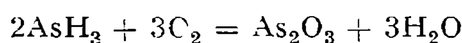
$$Zn_3As_2 + 3H_2SO_4 = 2AsH_3 + 3ZnSO_4$$

Hidrogenul arseniat este un gaz incolor, cu miros de usturoi, puțin solubil în apă. Sub acțiunea căldurii se descompune:



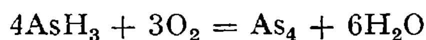
$$AsH_3 = As + \frac{3}{2} H_2; \qquad \Delta H = -44{,}2 \text{ kcal/mol.}$$

Arde cu flacără albăstruie, formînd anhidridă arsenioasă, As_2O_3, sub forma unui fum alb:



$$2AsH_3 + 3O_2 = As_2O_3 + 3H_2O$$

Dacă arderea nu este completă, oxidarea se oprește la arsen:



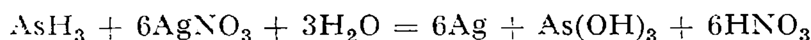
$$4AsH_3 + 3O_2 = As_4 + 6H_2O$$

care se depune ca o oglindă, de culoare brună-neagră. Această reacție folosește la identificarea combinațiilor arsenului.

Pentru aceasta, la 2—3 ml soluție de anhidridă arsenioasă (acid arsenios) sau de altă combinație solubilă de arsen, conținuți într-o eprubetă, se adaugă cîțiva mililitri acid clorhidric și 1—2 granule de zinc. Eprubeta se închide cu un dop de plută străbătut de un tub de sticlă efilat în capătul exterior și se încălzește.

Dacă se aprinde hidrogenul arseniat la vîrful tubului și în flacără se ține fundul unei capsule reci de porțelan, pe porțelan se formează o pată neagră, strălucitoare, de arsen.

Hidrogenul arseniat are putere reducătoare; de exemplu, reduce azotatul de argint, în soluție, la argint;



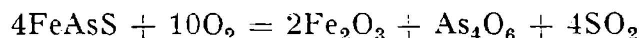
$$AsH_3 + 6AgNO_3 + 3H_2O = 6Ag + As(OH)_3 + 6HNO_3$$

Hidrogenul arseniat este foarte otrăvitor. (De aceea trebuie o atenție deosebită cînd se prepară.) O atmosferă cu 50 mg AsH_3 la 1 m^3 aer este mortală după 30—60 min de respirație.

COMBINAȚIILE ARSENULUI CU OXIGENUL

Arsenul formează doi oxizi: trioxidul de arsen, As_4O_6, și pentoxidul de arsen, care sînt anhidride acide.

Trioxidul de arseniu, As_4O_6 sau *anhidrida arsenioasă*, cunoscut sub numele de *șoricioaică*, se prepară din mispichel, prin prăjire:



$$4FeAsS + 10O_2 = 2Fe_2O_3 + As_4O_6 + 4SO_2$$

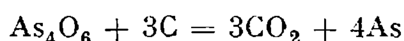
Se obține și ca produs secundar la prăjirea piritelor care conțin arsen. El este apoi rafinat prin sublimare în retorte de fontă, unde se depune sub formă de cele trei modificații alotropice: în părțile cele mai calde,

ca o masă sticloasă translucidă, în părțile mai puțin calde, sub formă de cristale prismatice și, unde temperatura este și mai scăzută, sub formă de cristale octaedrice.

Trioxidul de arsen este o substanță incoloră, fără miros și volatilă. Este puțin solubilă în apă (2,1 g în 100 ml apă, la 25°C); soluția are un gust slab dulceag, metalic.

Pînă la 800°C, molecula lui are compoziția As_4O_6, analogă cu P_4O_6; abia peste 1 800°C, molecula are compoziția As_2O_3.

Trioxidul de arsen poate fi ușor redus la arsen metalic. Astfel, dacă se încălzește într-un tub de sticlă un amestec de anhidridă arsenioasă și pulbere de cărbune, pe partea mai rece a peretelui se formează un inel negru de arsen (oglinda de arsen):



$$As_4O_6 + 3C = 3CO_2 + 4As$$

Hidrogenul în stare născîndă reduce trioxidul de arsen, în soluție acidă, la hidrogen arseniat, AsH_3.

Acidul azotic, apa de clor, apa de brom, permanganatul de potasiu etc. oxidează trioxidul de arsen la acid arsenic, H_3AsO_4.

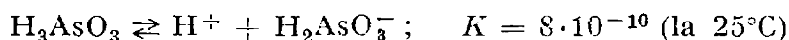
Trioxidul de arsen este o otravă foarte puternică; în cantități de 0,1 g poate fi mortală dacă pătrunde în stomac și nu este îndepărtată de îndată. În cantități foarte mici se întrebuințează totuși în medicină ca întăritor al organismului și în tratarea diferitelor boli.

Trioxidul de arsen este întrebuințat pentru prepararea insecticidelor, la stîrpirea șoarecilor (de unde și numele de șoricioaică); hîrtia otrăvitoare contra muștelor este impregnată într-o soluție de zahăr și anhidridă arsenioasă; cu vopsele de arsen se vopsește fundul corăbiilor pentru a nu fi atacate de animale marine. Trioxidul de arsen se mai întrebuințează la prepararea unor culori (pentru smalțuri și glazuri) și în medicină.

Pentoxidul de arsen sau *anhidrida arsenică* nu se obține prin încălzirea elementului sau trioxidului în aer, ci numai prin oxidare cu un agent puternic oxidant, ca de exemplu acidul azotic, sau prin deshidratarea acidului arsenic. Nu se cunoaște formula lui moleculară. Vaporii săi sînt complet disociați în trioxid de arsen și oxigen.

Pentoxidul de arsen este o substanță albă, sticloasă, delicvescentă; cu apă formează acidul arsenic.

Acidul arsenios, H_3AsO_3, nu se cunoaște în stare liberă, ci numai sub formă de soluție, în echilibru cu produsele lui de disociație. El este un acid slab:



$$H_3AsO_3 \rightleftarrows H^+ + H_2AsO_3^-; \quad K = 8 \cdot 10^{-10} \text{ (la 25°C)}$$

Uneori se comportă ca o bază slabă:



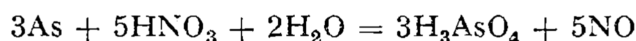
$$As(OH)_3 \rightleftarrows OH^- + As(OH)_2^+; \quad K \approx 1 \cdot 10^{-11}$$

(Nu formează însă ioni As^{3+}). Prin urmare, acidul arsenios este **un electrolit amfoter sau un amfolit.**

Sărurile acidului arsenios, *arseniții*, sînt insolubili în apă, cu excepția arseniților metalelor alcaline și a unor metale alcalino-pămîntoase. În soluție apoasă, arseniții alcalini, din cauza hidrolizei, au reacția bazică.

Cele mai multe săruri ale acidului arsenios corespund tipului M^IAsO_2; deci, ele nu derivă de la acidul ortoarsenios, H_3AsO_3, ci de la acidul meta-arsenios, $HAsO_2$.

Acidul arsenic, H_3AsO_4, se prepară oxidînd arsenul sau anhidrida arsenioasă cu acid azotic concentrat:



$$3As + 5HNO_3 + 2H_2O = 3H_3AsO_4 + 5NO$$

El se dizolvă ușor în apă, dîndu-i un gust acru și metalic neplăcut; din soluție concentrată se separă sub formă de cristale incolore, cu compoziția $3H_3AsO_4 \cdot H_2O$, care pierd apa la încălzire sub 100°C dînd, succesiv H_3AsO_4, $H_4As_2O_7$, și, la 200°C, $HAsO_3$; la temperaturi mai înalte pierde toată apa și rezultă pentoxidul de arsen.

În soluție acidă, acidul arsenic are acțiune oxidantă (de exemplu față de sulfiți sau sulfuri), proprietate care îl deosebește de acidul fosforic.

Acidul arsenic atacă pielea și țesuturile organice; este însă mai puțin toxic decît trioxidul de arsen. Se întrebuințează ca antidăunător, în imprimeria textilă și ca materie primă pentru o serie întreagă de combinații organice importante (în medicină), cum și la prepararea unor coloranți.

Sărurile lui, *arsenații*, se aseamănă mult cu fosfații în ce privește compoziția și sînt în general izomorfi cu aceștia.

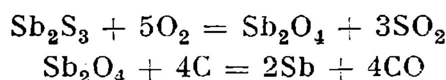
Dintre arsenați, mai important este arsenatul disodic, Na_2HAsO_4, care se întrebuințează în medicină, și arsenatul de calciu, $Ca_3(AsO_4)_2$, care se întrebuințează în agricultură și pomicultură, ca insecticid.

ANTIMONIUL, Sb

Antimoniul sau *stibiul* se găsește în natură mai rar în stare nativă, de obicei însă în combinații, mai ales sub formă de *stibină*, Sb_2S_3, cristale prismatice aciculare, lungi pînă la 15—20 cm. Uneori se mai găsește sub formă de trioxid de antimoniu, Sb_2O_3, *valentinitul*.

Una din cele mai bogate țări în antimoniu este China. La noi în țară, minereul de la Baia Sprie are un conținut de circa 40% Sb.

Antimoniul se extrage de obicei din stibină. În acest scop, minereul este prăjit în curent de aer; tetroxidul de antimoniu rezultat este redus cu cărbune:



$$Sb_2S_3 + 5O_2 = Sb_2O_4 + 3SO_2$$
$$Sb_2O_4 + 4C = 2Sb + 4CO$$

Acest procedeu se numește *procedeul prin prăjire* și *reducere*. Pentru minereuri de puritate înaintată este aplicat *procedeul prin precipitare* după care stibina este topită cu fier:



$$Sb_2S_3 + 3Fe = 2Sb + 3FeS$$

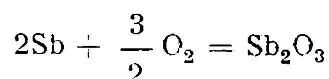
Antimoniul brut este apoi rafinat electrolitic.

Antimoniul este un metal alb-argintiu cu luciu metalic. Are duritate medie (3 după scara lui Mohs). Fiind fărîmicios, se poate pulveriza ușor. Este bun conducător de electricitate.

Ca și arsenul, antimoniul are mai multe stări alotropice. Obișnuit se găsește *antimoniul cenușiu* sau *metalic*, cristalizat în sistemul hexagonal. Trecînd un curent de oxigen prin hidrogen antimoniat lichid, la $-90°C$, rezultă *antimoniul galben*. Acesta corespunde arsenului galben și fosforului alb. Este foarte nestabil; expus la lumina solară sau la ușoară încălzire trece în *antimoniul negru*. Acesta este mai activ decît antimoniul cenușiu. La temperatură obișnuită se oxidează în aer, chiar cu aprindere.

Altă modificație alotropică a antimoniului este *antimoniul exploziv*, formă sub care se separă antimoniul la catod, la electroliza unei soluții de clorură de antimoniu. Prin încălzire sau lovire (sau zgîriere), antimoniul exploziv se transformă imediat în antimoniu cenușiu.

Antimoniul nu se oxidează în aer liber și la temperatură obișnuită; în stare topită se oxidează însă ușor la trioxid de antimoniu:



$$2Sb + \frac{3}{2}O_2 = Sb_2O_3$$

Cu halogenii se combină energic. Astfel, dacă într-un vas de sticlă umplut cu clor se aruncă, cu atenție, cîte puțin antimoniu proaspăt mărunțit, antimoniul se aprinde în contact cu clorul arzînd cu flacără vie, iar vasul se umple cu un nor de fum alb de pentaclorură de antimoniu, $SbCl_5$.

Antimoniul se combină și cu sulful, arsenul sau fosforul; cu unele metale formează aliaje.

Acidul azotic oxidează antimoniul la trioxid sau pentoxid de antimoniu, după concentrația acidului; cu acidul sulfuric concentrat la cald formează sulfat de antimoniu și se degajă bioxid de sulf. Antimoniul nu este atacat de acidul clorhidric.

Antimoniul este întrebuințat la fabricarea unui mare număr de aliaje, deoarece are proprietatea să mărească dnritatea metalelor moi. Astfel, cu plumbul formează *plumbul antimonios*, *aliaje tipografice*, *compoziție pentru lagăre* (v. „Aliajele plumbului") etc.

COMBINAȚIILE ANTIMONIULUI

În combinațiile sale, antimoninl, ca și arsenul, are numărul de oxidare trei și cinci. Întrucît combinațiile antimoniului cu număr superior de oxidare au tendință să treacă în combinații ale antimoniului cu număr de oxidare inferior, ele au caracter oxidant.

Combinațiile antimoniului sînt toxice. Cum sînt foarte puțin solubile, nu pot fi resorbite în intestin, ci cauzează vomitări.

COMBINAȚIILE ANTIMONULUI CU HIDROGENUL

Hidrogenul antimoniat, SbH_3, numit și *stibină*, se obține prin acțiunea hidrogenului asupra unor săruri de antimoniu. El este un gaz incolor,

cu miros neplăcut. Ca şi hidrogenul arseniat, hidrogenul antimoniat prin descompunere termică depune o oglindă metalică, oglindă care poate fi obţinută şi prin aprinderea gazului şi turtirea flăcării cu o capsulă de porţelan. (Spre deosebire de oglinda de arsen, oglinda de antimoniu este insolubilă într-o soluţie de hipoclorit de sodiu.)

Hidrogenul antimoniat este foarte toxic.

COMBINAŢIILE ANTIMONIULUI CU OXIGENUL

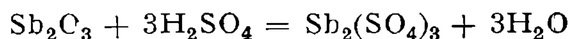
Antimoniul formează cu oxigenul trei oxizi : trioxidul, Sb_2O_3, în care are numărul de oxidare +3 ; pentoxidul, Sb_2O_5, în care are numărul de oxidare +5, şi tetroxidul, Sb_2O_4, un oxid mixt, în care antimoniul are numărul de oxidare o dată +3 şi o dată +5.

Trioxidul de antimoniu, Sb_2O_3, sau *anhidrida antimonioasă,* se găseşte şi în natură. În laborator, se poate prepara trecînd un curent de aer peste antimoniu în pulbere, încălzit la roşu într-un tub de sticlă. În părţile reci ale tubului se depune trioxidul de antimoniu sub formă de ace albe, prismatice, strălucitoare („floarea de antimoniu").

Trioxidul de antimoniu este greu solubil în apă. La încălzire se colorează în galben; la răcire, culoarea albă revine. Densitatea de vapori corespunde formulei Sb_4O_6, analog cu P_4O_6 sau As_4O_6. În stare solidă este dimorf, prezentînd o modificaţie cubică sub 570°C şi o modificaţie ortorombică peste această temperatură. Modificaţia cubică este alcătuită din grupe Sb_4O_6, pe cînd modificaţia ortorombică este alcătuită din lanţuri.

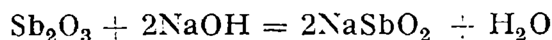
Prin încălzire în curent de hidrogen sau prin calcinare cu cărbune, trioxidul de antimoniu este redus la metal.

Nu reacţionează cu acidul sulfuric sau cu acidul azotic diluaţi ; cu acidul sulfuric concentrat sau cu acidul clorhidric formează sărurile respective :



$$Sb_2O_3 + 3H_2SO_4 = Sb_2(SO_4)_3 + 3H_2O$$

Tratat cu hidroxizi alcalini formează antimonaţi(III) (numiţi înainte *antimoniţi*), M^ISbO_2, de exemplu :



$$Sb_2O_3 + 2NaOH = 2NaSbO_2 + H_2O$$

Prin urmare, are caracter amfoter. Cu tartratul acid de potasiu formează tartratul de antimoniu şi potasiu, numit şi *emetic*, o substanţă care conţine antimoniu sub forma unui complex, $K[C_4H_2O_6Sb(OH_2)] \cdot \frac{1}{2} H_2O$. Este una din cele mai vechi substanţe folosite în medicină.

Trioxidul de antimoniu este întrebuinţat în pictură ca pigment alb, în industria ceramică pentru smalţuri opace şi în industria textilă la imprimarea ţesăturilor.

Hidroxidul derivat de la trioxidul de antimoniu nu are o compoziţie bine definită, care să corespundă formulei $Sb(OH)_3$. La preparare se obţine sub formă de gel (trioxid de antimoniu hidratat) care cu timpul

trece în trioxid. Cu acizi formează săruri normale, SbX_3, dar mai ales săruri bazice, şi anume *săruri ale oxidului de antimoniu*(III), SbOX (numite înainte *săruri de antimonil*), iar cu hidroxizi alcalini formează *antimonaţi* (III), M^ISbO_2.

Pentoxidul de antimoniu, Sb_2O_5, sau *anhidrida antimonică* se obţine oxidînd antimoniul cu acid azotic fumans.

Este o pulbere gălbuie, puţin solubilă în apă; deci are o comportare deosebită de a pentoxizilor de fosfor şi arsen. Prin încălzire trece în tetroxid, Sb_2O_4.

Acidul antimonic obişnuit, cunoscut numai în soluţie, este un acid cu compoziţia $H[Sb(OH)_6]$, *acidul hexahidroxoantimonic.*

Pînă nu de mult, prin acid antimonic se înţelegeau produse de precipitare cu conţinut variabil de apă, obţinute, de exemplu, prin hidroliza pentaclorurii de antimoniu. Aceştia sînt însă hidraţi ai pentoxidului de antimoniu cu caracter de gel, în care Sb_2O_5 este legat de cantităţi variabile de apă (pentoxid de antimoniu hidratat).

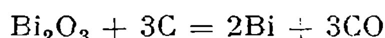
Acidul antimonic este un acid monobazic slab. Dintre sărurile lui, mai cunoscută este sarea de potasiu, $K[Sb(OH)_6]$, *hexahidroxoantimonatul de potasiu* (substanţă căreia i s-a atribuit greşit formula $K_2H_2Sb_2O_7 \cdot 6H_2O$, adică de piroantimonat acid de potasiu). Este folosită în chimia analitică drept reactiv al sodiului.

BISMUTUL, Bi

Bismutul se găseşte în natură în stare nativă sau sub formă de combinaţii, ca de exemplu *bismutina* (sulfura de bismut, Bi_2S_3).

Zăcăminte bogate de bismut se găsesc în Bolivia şi Tasmania. Cantităţi mici de minereuri de bismut se găsesc la noi în ţară la Băiţa Bihorului.

Bismutul se extrage fie din oxizi, prin reducere cu cărbuni:



$$Bi_2O_3 + 3C = 2Bi + 3CO$$

fie din sulfuri, prin prăjire şi reducere sau prin topire cu fier (precipitare).

Bismutul are aspectul unui metal alb-roşiatic, strălucitor; ca şi antimoniul, topit şi apoi răcit, cristalizează în romboedre. Prin răcire îşi măreşte volumul; deci bismutul solid este mai uşor decît topitura lui. El conduce curentul electric cu atît mai bine, cu cît este mai rece. Bismutul este un metal casant, care se poate pulveriza uşor.

Este interesant de remarcat că bismutul fiind un element unitar (v. „Izotopii") prezintă totuşi o foarte slabă radioactivitate. Prin dezintegrare α trece în izotopul stabil al taliului ^{205}Tl. Timpul de înjumătăţire este de $2{,}5 \cdot 10^{17}$ ani (deci de 50 milioane ori mai mare ca la uraniu).

Bismutul este stabil la temperatură obişnuită; la încălzire puternică arde cu flacără albăstruie formînd trioxidul de bismut, Bi_2O_3. Cu clorul se combină energic. De asemenea se poate combina la cald cu cei-

lalți halogeni, cu sulful, seleniul, telurul. Cu apa nu reacționează la temperatura obișnuită.

Acidul sulfuric concentrat și acidul clorhidric îl atacă foarte puțin, deoarece la suprafața bismutului se formează imediat un strat protector de sare bazică (de exemplu clorura de bismutil, BiOCl); la cald, acidul sulfuric concentrat, dar mai ales acidul azotic, îl atacă imediat.

În aliaje cu alte metale, bismutul le scade punctul de topire. De exemplu, un aliaj format din 37,5% Bi, 45% Pb, 10% Sn, 7,5% Cd se topește la 60°C, iar un aliaj format din 50% Bi, 25% Pb, 12,5% Sn, 12,5% Cd se topește la 71°C.

Bismutul fiind casant nu are întrebuințări tehnice ca atare, ci numai la prepararea unor aliaje. Aceste aliaje, ca și bismutul, își măresc volumul prin răcire.

COMBINAȚIILE BISMUTULUI

Bismutul formează combinații în care, obișnuit, are număr de oxidare +3; poate forma însă și combinații în care numărul de oxidare este +5, de exemplu în acidul bismutic, $HBiO_3$, și, uneori, și +2.

Hidrogenul bismutat, BiH_3, este foarte puțin stabil; se descompune la încălzire și, uneori, chiar la temperatura obișnuită. Ca și hidrogenul arseniat, și hidrogenul antimoniat formează prin reducere oglinda de bismut.

Trioxidul de bismut, Bi_2O_3, combinație existentă și în natură sau obținută prin calcinarea azotatului, carbonatului sau hidroxidului de bismut, este o pulbere grea, gălbuie, folosită la fabricarea unor sticle speciale sau glazuri ceramice. El este singurul oxid stabil și mai bine cunoscut dintre toți oxizii bismutului. Spre deosebire de trioxidul de arsen sau de antimoniu, trioxidul de bismut are caracter bazic: reacționează cu acizii formînd săruri ale bismutului trivalent; nu reacționează cu bazele.

Hidroxidul de bismut, $Bi(OH)_3$, se separă sub formă de precipitat alb cînd se tratează soluția unei săruri de bismut cu ioni hidroxid. Formează cu ușurință soluții coloidale. Cu acizi formează săruri; cu bazele nu reacționează. Prin încălzire la 100°C pierde apă și trece în BiO(OH).

Sărurile de bismut sînt incolore. Ele hidrolizează formînd săruri bazice, care au compoziția unor *săruri ale oxidului de bismut*, $BiOX_3$ (numite înainte *săruri de bismutil*).

Dintre alte combinații ale bismutului se menționează *azotatul de bismut*, $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, care se obține tratînd bismutul cu acid azotic, și *azotatul bazic de bismut* (*subnitratul de bismut*), $BiONO_3$, folosit în medicină.

26

COMBINAȚII COMPLEXE

Combinațiile simple, care se formează — după teoria clasică a valenței — prin saturarea reciprocă a valențelor atomilor componenți, sînt considerate *combinații de ordinul întîi*. Exemple de asemenea combinații sînt : HCl, H_2O, NH_3, cum și majoritatea combinațiilor organice. În afară de asemenea combinații se mai cunosc însă substanțe care par a fi formate din amestecuri stoechiometrice a două sau a mai multor combinații mai simple, fiecare din ele fiind capabilă de existență independentă.

Produsele interacțiunii combinațiilor de ordinul întîi sînt *combinații de ordin superior*, dacă formarea lor nu se face prin substituție. Exemple sînt așa-numitele săruri duble (cum sînt $AlF_3 \cdot 3KF$, $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$, $Al_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4 \cdot 24H_2O$ etc.) sau combinațiile moleculare (adică combinațiile de adiție) dintre sarea unui metal și una sau mai multe molecule neutre (cum sînt combinațiile rezultate prin adiționarea unor molecule de amoniac, adică amminele : $CoCl_3 \cdot 6NH_3$, $NiCl_2 \cdot 6NH_3$, $CuSO_4 \cdot 4NH_3$ etc.).

Stabilitatea și proprietățile combinațiilor de ordin superior sînt foarte variabile. Unele dintre ele apar numai în rețele cristaline și se descompun în componente cînd rețelele se rup, de exemplu, prin dizolvare. Altele, însă, la dizolvare își mențin identitatea ca molecule sau ioni și, deci, pot fi recuperate din soluții. Se spune despre o substanță care este atît de puternic adiționată de altă substanță încît nu poate fi scindată, mai ales la dizolvare în apă, că este legată *complex*. În cazul în care o moleculă legată complex disociază în soluție apoasă, numai o componentă a ei disociază, cealaltă rămînînd legată complex, adică rezultă un *ion complex*. De exemplu, acidul clorhidric și amoniacul formează clorura de amoniu, NH_4Cl, care este o combinație de ordin superior. Molecula de NH_4Cl conține atomul de hidrogen din HCl foarte strîns legat de molecula NH_3, iar în soluție apoasă disociază în ioni NH_4^+ și Cl^- ; ea este deci o combinație complexă. Tot așa, din adiția acidului fluorhidric, HF, la trifluorura de bor, BF_3, rezultă acidul tetrafluoroboric, HBF_4, a cărui moleculă conține molecula de HF, respectiv ionul F^-, legat

strîns de molecula BF_3 (în soluție disociază în ioni H^+ și BF_4^-); deci acidul tetrafluoroboric este un acid complex.

Mulți ioni metalici din săruri manifestă tendința de a adiționa molecule sau ioni, formînd ioni complecși. Astfel, dacă în soluția unei sări cuprice (de exemplu $CuSO_4$) se adaugă un exces de amoniac, soluția ia o culoare albastră, caracteristică ionului complex cuproamoniacal $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$. Prin evaporarea soluției cristalizează combinația complexă $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ (de obicei ca monohidrat). Tot așa, dacă peste precipitatul de clorură de argint, AgCl, se adaugă amoniac, se obține o soluție ce conține ionii complecși $[Ag(NH_3)_2]^+$.

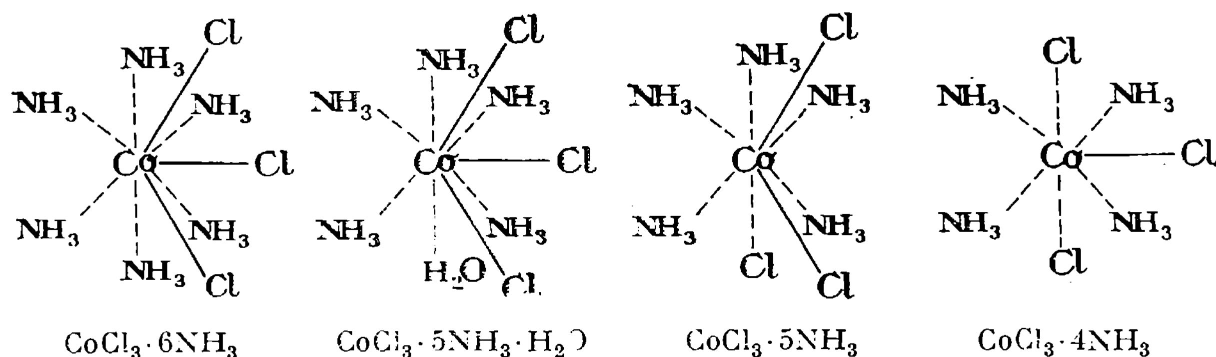
Teoria lui Werner a formării combinațiilor complexe. Fundamentarea teoriei combinațiilor complexe se datorește lui *A. Werner* (1893). Postulatele teoriei sale sînt, în rezumat, următoarele:

—metalele au două tipuri de valențe: așa-numitele *valențe primare (principale)* sau ionizabile și *valențe secundare* sau neionizabile;

— valențele primare sînt satisfăcute de ioni negativi, în timp ce valențele secundare pot fi satisfăcute fie de grupe negative, fie de molecule neutre;

— valențele secundare sînt dirijate în spațiu în jurul ionului de metal central.

Ca exemplu se indică combinațiile formate între clorura de cobalt(III) și amoniac. Notînd, conform teoriei lui Werner, valențele primare cu linii întregi, iar valențele secundare cu linii punctate, compușii respectivi pot fi formulați în modul următor:



$CoCl_3 \cdot 6NH_3$ $CoCl_3 \cdot 5NH_3 \cdot H_2O$ $CoCl_3 \cdot 5NH_3$ $CoCl_3 \cdot 4NH_3$

În fiecare din aceste combinații complexe, cobaltul are șase valențe secundare, numărul de ioni fiind 3 în primele două combinații, 2 în combinația a treia și 1 în ultima combinație.

Ionii, atomii, moleculele sau grupele de atomi dispuși în imediata apropiere (*coordinație*) de atomul (sau ionul) central, generator de complex, formează *sfera interioară de coordinație* a combinației.

Restul de componente, care nu intră în sfera interioară de coordinație, adică se găsesc la distanțe mai mari de atomul central, formează *sfera exterioară de coordinație*. Werner considera că aceste componente nu sînt legate de un anumit atom al complexului, ci de întreg complexul. Spre deosebire de atomii, ionii sau grupele de atomi care sînt legate *neionogen (coordinativ)* de atomul central, formînd un complex stabil, aceste com-

ponente sînt legate *ionogen* (*electrovalent*) de ionul complex ; la dizolvarea în apă a complexului disociază de ionul complex.

Pentru diferențiere, la notarea unei combinații complexe, atomul central generator de complex și *liganzii* (*adenzii*) care formează sfera interioară de coordinație se scriu într-o paranteză dreaptă. Prin urmare, ținînd seamă de liganzi, combinațiile complexe ale clorurii de cobalt (III) cu amoniacul trebuie notate: $[Co(NH_3)_6]Cl_3$; $[Co(NH_3)_5H_2O]Cl_3$; $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$; $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$.

Sarcina electrică a ionului complex este egală cu diferența între sarcina atomului central și sarcina liganzilor ; ea este egală și de semn contrar cu suma sarcinilor ionilor din sfera exterioară de coordinație.

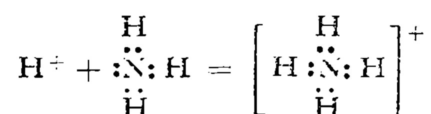
Numărul de ioni, atomi, molecule sau grupe de atomi legate de atomul (ionul) central dintr-un complex reprezintă *numărul de coordinație* sau *valență coordinativă* a generatorului de complex în combinația respectivă. De exemplu, valența coordinativă a borului în $[BF_4]^-$ este patru, a cuprului în $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ este tot patru, a cobaltului în $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ este șase.

Noțiunea de valență coordinativă nu trebuie confundată cu valența obișnuită a unui element. Ea poate fi egală cu valența elementului sau poate fi mai mare. De exemplu, în $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ cobaltul are valența trei, iar valența coordinativă șase.

Numărul maxim de ioni, atomi, molecule sau grupe de atomi care pot fi legați coordinativ de atomul central reprezintă *numărul maxim de coordinație* al atomului central față de liganzii respectivi (ioni, atomi, molecule, grupe de atomi) ; combinațiile respective sînt *coordinativ saturate*.

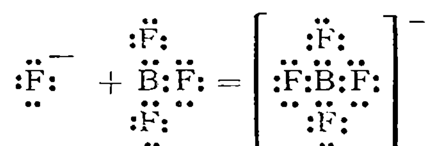
Interpretările electronice ale combinațiilor complexe. Interpretarea în lumina teoriei elctronice a concepțiilor lui Werner se datoresc mai ales lui *N. V. Sidgwick* și *T. M. Lowry* (1923). Astfel, valențele primare au fost considerate rezultate prin transfer de electroni, ca fiind ionice, iar valențele secundare, ca rezultat al participării unor perechi de electroni, ca fiind neionice. Cum cele mai multe grupe care sînt coordinate unui atom central conțin atomi cu perechi de electroni neparticipanți, s-a considerat că formarea acestor legături covalente se datorește cedării unor perechi de electroni atomului central de către atomi existenți în grupe coordinate ; cu alte cuvinte, liganzii sînt legați de atomul central prin legături coordinative (denumite uneori și *semipolare*).

Astfel, la formarea ionului complex NH_4^+, atomul de azot din molecula de amoniac, care dispune de o pereche de electroni neparticipanți, adiționează un ion de hidrogen, devenind astfel un atom central înconjurat de patru ioni de hidrogen :



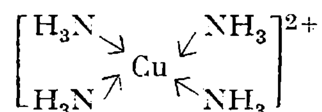
Tot așa, pentru a forma ionul BF_4^-, atomul de bor din molecula trifluorurii de bor își completează octetul, adăugînd la cei șase electroni ai

săi, o pereche de electroni ai ionului de fluor. În modul acesta, borul formează atomul central al complexului care conține patru ioni de fluor legați coordinativ:



În primul exemplu de mai sus, donorul este atomul de azot din molecula de NH_3, iar acceptorul este ionul de hidrogen; în al doilea exemplu, donorul este ionul de fluor, iar acceptorul, atomul de bor din molecula de BF_3.

Cînd se tratează o sare de cupru (II) cu amoniac, patru molecule de amoniac se leagă coordinativ de ionul Cu^{2+} (perechile de electroni necesari formării legăturilor coordinative sînt puse la dispoziție de atomul de azot din NH_3):



Prin urmare, în acest caz, sfera interioară de coordinație este formată de patru molecule de amoniac.

În foarte mulți complecși, numărul de electroni care înconjoară atomul central este egal cu numărul de electroni ai unui gaz rar. De exemplu în ionul complex $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, la cei 24 electroni ai ionului Co^{3+} se adaugă $6 \times 2 = 12$ electroni proveniți de la cei șase atomi de azot, deci în total 36 electroni. Prin urmare, atomul central a dobîndit structura electronică a kriptonului.

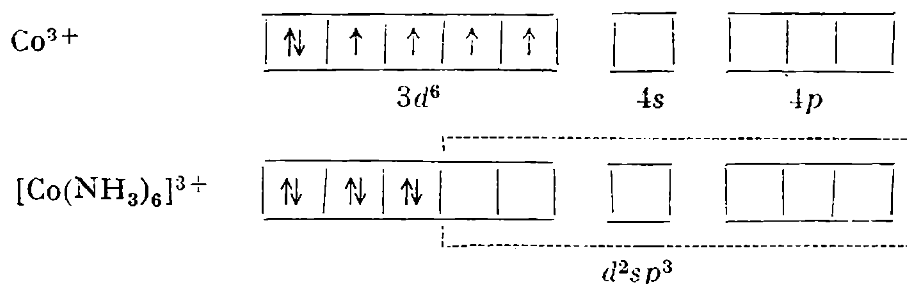
Există însă și exemple în care atomul central are un număr de electroni diferit de cel al gazului rar cel mai apropiat. De exemplu, în ionul complex $[Co(NH_3)_6]^{2+}$, la atomul central sînt $25 + 12 = 37$ electroni. Acești ioni complecși de Co^{2+} sînt foarte nestabili; ei se oxidează cu ușurință trecînd în complexul de cobalt (III) corespunzător. Tot așa, la ionul complex $[Fe(CN)_6]^{3+}$, atomul central are $23 + 12 = 35$ electroni. Acești ioni complecși sînt însă stabili. Prin urmare, dobîndirea unui înveliș de gaz rar nu este un factor esențial pentru stabilirea structurii complecșilor.

Deși în multe privințe satisfăcătoare, teoria electronică a legăturii de valență a întîmpinat și obiecțiuni. Astfel, concepția donării directe a perechilor de electroni implică admiterea acumulării de sarcini negative la atomul central, obișnuit electropozitiv. De exemplu, în cazul ionului $[Co(NH_3)_4]^{3+}$, donarea a patru perechi de electroni (cîte o pereche de la fiecare atom de azot) atomului de cobalt ar însemna ca acesta să devină negativ în comparație cu amoniacul, ceea ce nu pare probabil. Apoi perechea de electroni donată este de obicei o pereche de electroni *s* (de la atomul de N din NH_3, sau atomul de O din H_2O etc.). Or, acești electroni nu au caracteristici pentru a forma legături. Excitarea lor la nivele de energie superioară în care ar avea caracter de electroni de legătură necesită însă o

energie mai mare decît aceea care stă la dispoziție pentru formarea legăturilor.

Ca să răspundă obiecțiilor făcute s-au emis diferite explicații. Una din teoriile care îmbracă concepția lui Sidgwick într-o formă logică, răspunzînd totodată observațiilor ridicate, este teoria lui Pauling a hibridizării orbitalilor. După cum s-a arătat (v. „Legături chimice"), în cazul cînd diferențele de energie între unii orbitali dintr-un atom sau ion sînt foarte mici, este posibilă o redistribuție a electronilor în acești orbitali cu formare de legături hibride. În special, la ionii metalelor de tranziție, unde diferența de energie între orbitalii $(n - 1)d$ și orbitalii ns sau np sînt foarte mici, este posibilă o asemenea hibridizare. Legăturile realizate prin orbitali hibrizi sînt mult mai puternice decît cele realizate prin orbitali simpli, în special cînd legăturile hibride se formează cu participarea orbitalilor *d*.

Pentru ca să se realizeze formarea unei combinații complexe trebuie ca atomul (ionul) metalic central să aibă disponibil un număr de orbitali care să participe la formarea legăturilor cu orbitalii liganzilor. De exemplu ionul Co^{3+} are în starea fundamentală configurația $3d^6$, avînd patru electroni necuplați și doi electroni cuplați. Sub influența liganzilor, electronii *d* necuplați se pot cupla și, în modul acesta, se eliberează un număr de orbitali *d*. Aceștia, împreună cu orbitalii *s* și *p* din stratul următor, formează un orbital hibrid, care devine ocupat de către electronii liganzilor. Prin urmare, electronii care formează legăturile din complex provin de la liganzi, atomul central punînd la dispoziție nivelele sale de energie. Astfel, prin cuplarea electronilor $3d$ din ionul Co^{3+} se eliberează doi orbitali $3d$, care, împreună cu orbitalii $4s$ și $4p$, formează un orbital hibrid d^2sp^3 ; acesta poate cuprinde 12 electroni :



De exemplu, în ionul $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, cei 12 electroni din orbitalul hibrid provin de la 6 molecule de NH_3 ; în ionul $[Fe(CN)_6]^{3-}$ cei 12 electroni din orbitalul hibrid provin de la 6 ioni CN^-.

Spre deosebire de ionul Co^{3+}, care cu patru electroni impari este paramagnetic, ionul $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ avînd toți electronii cuplați, este diamagnetic.

Concepția legăturilor hibride implică admiterea caracterului covalent al tuturor legăturilor. În realitate, însă, asemenea legături se găsesc numai într-un tip extrem de compuși complecși, anume în așa-numiții *complecși covalenți* sau *de întrepătrundere*. La asemenea complecși, distanța ion central-ligand este mică și ei disociază greu. O altă categorie de complecși

este reprezentată prin așa-numiții *complecși ionici* sau *normali*. La acest tip de complecși, distanța ion central-ligand este mare și ei disociază ușor în părțile componente; legăturile dintre liganzi și ionul central sînt forțe de atracție electrostatice. Între aceste două cazuri extreme există și numeroase cazuri intermediare.

S-au emis și alte teorii asupra legăturilor chimice din complecși: *teoria orbitalilor moleculari*, *teoria cîmpului cristalin electrostatic*, *teoria cîmpului de liganzi*.

Nomenclatura compușilor de coordinație. La scrierea formulei unei combinații complexe, întîi se notează simbolul atomului central, după care urmează liganzii, întreaga formație (ioni sau molecule) scriindu-se în paranteze drepte (pătrate). Notarea întregului complex între paranteze pătrate nu este însă esențial la ioni complecși mai simpli (ca de exemplu NH_4^+).

La denumire, atomul central se indică după liganzi.

Numărul de oxidare al atomului central poate fi indicat în modul obișnuit prin numere romane așezate în paranteze imediat după nume. Numele anionului complex se termină în *at*. De exemplu ionul $[Pt(NO_2)_4]^{2-}$ se numește tetranitroplatin*at*(II).

Liganzii anionici au numele terminat în *—o*. În general, dacă numele anionului se termină în *—at*, terminația este înlocuită cu *—ato*; tot așa terminația *—it* se înlocuiește cu *—ito*. Unii anioni nu urmează însă exact această regulă, de exemplu:

F^-	fluorură	fluoro [1])	O_2^{2-}	peroxid	peroxo
Cl^-	clorură	cloro	S^{2-}	sulfură	tio
O^{2-}	oxid	oxo	CN^-	cianură	ciano
OH^-	hidroxid	hidroxo	H^-	hidrură	hidro

Astfel, $Li[BH_4]$ se numește tetra*hidro*borat de litiu, $Na[AlCl_4]$ se numește tetra*cloro*aluminat de sodiu, $K[Au(OH)_4]$ se numește tetra*hidroxo*aurat(III) de potasiu.

Liganzii neutri sau *cationici* se indică fără modificarea numelui lor; excepție fac liganzii neutri H_2O și NH_3 care sînt denumiți *aquo* și *ammino* [2]). De exemplu, $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ se numește clorură de hexaaquocrom(III) sau triclorură de hexaaquocrom.

Grupele NO, CO, CS, cînd sînt legate direct de atomul metalic, se numesc *nitrosil*, *carbonil*, *tiocarbonil*. De exemplu $Ni(CO)_4$ se numește tetracarbonil de nichel.

Numărul grupelor legate coordinativ se indică prin prefixele: *di-*, *tri-*, *tetra-*, *penta-*, *hexa-*, *hepta-*, *octo-*, *enea-*, *deca-* etc.

---

[1]) Nu fluo.

[2]) Pentru a nu fi confundate cu aminele organice, $R-NH_2$, amminele anorganice se scriu cu doi *m*.

Clasificarea combinațiilor complexe. Deși numărul combinațiilor complexe este foarte mare și o sistematizare a lor este anevoioasă, se deosebesc:

— combinații cu cation complex;

— combinații cu anion complex;

— combinații formate din anion complex și cation complex;

— combinații în care complexul din punct de vedere electronic este zerovalent.

Numerele de coordinație. Pentru a explica și interpreta unele proprietăți ale combinațiilor complexe, Werner a introdus reprezentări spațiale, creînd astfel *stereochimia combinațiilor complexe* (prin stereochimie[1]) se înțelege partea de chimie care se ocupă cu reprezentarea moleculelor în spațiu). El a emis ideea că coordinarea ionilor, atomilor sau moleculelor în jurul atomului central se face după o dispoziție geometrică. Astfel, proprietățile complecșilor cu număr de coordinație șase, cum sînt cei de Cr^{3+}, Co^{3+} etc., pot fi interpretate dacă se admite că cei șase liganzi sînt așezați în vîrfurile unui octaedru regulat, în centrul căruia se găsește atomul central. La complecșii cu numărul de coordinație patru, așezarea cea mai stabilă a liganzilor este cea tetraedrică.

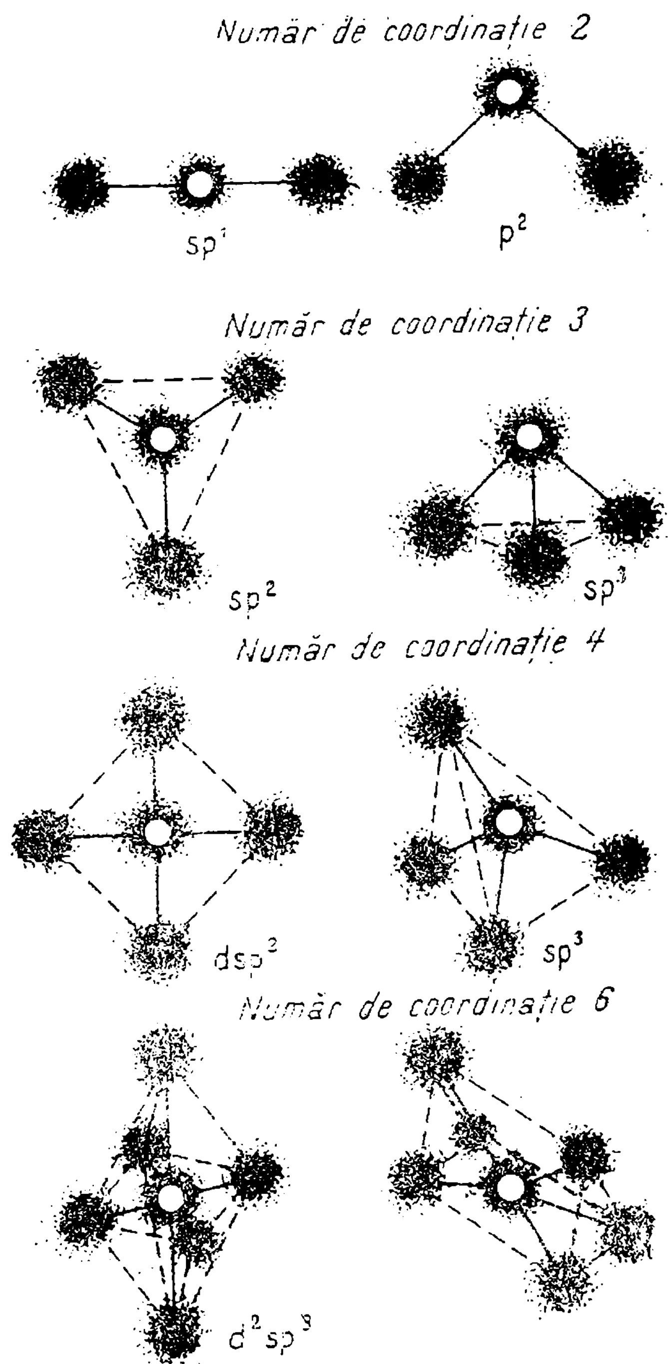


Fig. 158. Configurația spațială a grupelor coordinative dintr-o combinație.

Ulterior, reprezentările spațiale din domeniul complecșilor anorganici au fost extinse și la combinațiile anorganice mai simple.

Ipotezele lui Werner cu privire la reprezentările spațiale ale combinațiilor complexe au fost confirmate prin cercetările cu raze X ale cristalelor acestor combinații, măsurători de momente electrice etc., cum și prin concepțiile moderne ale legăturilor chimice, în special ale mecanicii ondulatorii.

---

[1]) De la „*stereos*“ (în lb. greacă) = spațiu sau solid.

În cele ce urmează se vor analiza succint numerele de coordinație și simetriile întîlnite la diferiți complecși (fig. 158).

Coordinația 2, mai puțin comună, se întîlnește la unii complecși de Cu(I), Ag(I), Au(I) și Hg(II), ca de exemplu la ionii $[Cl-Cu-Cl]^-$, $[NH_3-Ag-NH_3]^+$, $[Cl-Au-Cl]^-$, $[CN-Hg-CN]$. În asemenea complecși, ionul de metal și liganzii sînt dispuși liniar.

Coordinația 3 are o importanță redusă. În ultimii ani s-au indicat cîțiva complecși de cupru sau de argint ca avînd numărul de coordinație trei; asemenea compuși tind însă să treacă în configurația tetra- sau hexacoordinată.

Coordinația 4 se poate manifesta fie în simetrie tetraedrică, fie în simetrie plană.

Coordinația 4 tetraedrică este stabilă atît datorită folosirii orbitalilor hibrizi sp^3 ai metalului, cît și faptului că configurația tetraedrică este una din cele mai stabile configurații din punct de vedere electrostatic, pentru coordinația 4. Exemple de complecși tetraedrici sînt: $[BeF_4]^{2-}$, $[BF_4]^-$, $[ZnCl_4]^{2-}$, $[Cd(CN)_4]^{2-}$, $[Hg(CN)_4]^{2-}$.

Coordinația 4 plană este caracteristică numai unui număr limitat de elemente, de exemplu pentru Rh(I), Ir(I), Pt(II), Pd(II) și Au(III), cum și pentru Ni(II) și Cu(II). Ea rezultă din hibridizări dsp^2. Exemple de complecși de coordinație plană pătrată sînt $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ sau $[PtCl_4]^{2-}$.

Coordinația 5 este relativ rar întîlnită. O asemenea coordinație o prezintă, de exemplu, pentacarbonilul de fier, $Fe(CO)_5$, și ionul izoelectronic, $Mn(CO)_5^-$, care au configurație de bipiramidă trigonală, cum și un număr de derivați de Co, Ni, Pd etc. pentacoordinați, cu configurații de piramidă tetragonală.

Coordinația 6 este cea mai frecventă la compuși complecși. Deși există diferite posibilități de aranjamente geometrice în jurul unui atom sau ion central (hexagon plan, prismă trigonală, octaedru), s-a stabilit că aranjamentul liganzilor în jurul unui metal hexacoordinat este octaedric. (Dintre tipurile de hibridizări posibile între orbitali *d*, *s* și *p*, hibridizarea d^2sp^3 este cea mai probabilă; or, la hibridizări de acest tip rezultă șase legături covalente îndreptate spre vîrfurile unui octaedru regulat.) Exemple de coordinație 6 sînt ionii $[PtCl_6]^{2-}$, de hexacianoferați $[Fe(CN)_6]^{4-}$ și $[Fe(CN)_6]^{3-}$ de hexacianoderivați de Co, Cr, etc., de ammine complexe, ca $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ etc.

Coordinațiile 7,8 și 9 sînt de asemenea cunoscute, dar sînt relativ rare. De exemplu UF_7^{3-}, ZnF_7^{3-} și HfF_7^{3-} au forma unei bipiramide pentagonale; unii complecși de Th(IV), Ce(IV) și U(IV) sau cianurile complexe $[Mo(CN)_8]^{3-}$, $[W(CN)_8]^{4-}$ etc. sînt octacoordinați; $[Na(H_2O)_9](BrO_3)_3$ este nonacoordinat.

Mai important de reținut este faptul că un anumit ion de metal poate avea mai multe numere de coordinație și geometrii caracteristice. Astfel de exemplu, dacă complecșii de Co(III) privilegiază numărul de coordinație 6, adică un aranjament spațial octaedric, complecșii de Ni(II) pot adopta

(funcţie de natura liganzilor, de condiţii de reacţie etc.), fie un aranjament octaedric (pentru numărul de coordinaţie 6), fie un aranjament tetraedric (pentru numărul de coordinaţie 4), fie un aranjament plan (tot pentru numărul de coordinaţie 4).

Izomeria compuşilor de coordinaţie. Cu ajutorul reprezentărilor spaţiale ale moleculelor s-a putut explica existenţa izomerilor.

După cum se ştie, cînd doi atomi sînt uniţi printr-o legătură covalentă, ei ocupă poziţii relativ fixe şi bine determinate în spaţiu. Aşa se explică de ce aceiaşi atomi, legîndu-se diferit, pot forma molecule cu structuri diferite şi deci cu proprietăţi fizice şi chimice diferite. Substanţele care au aceeaşi compoziţie chimică, deci aceleaşi formule moleculare, dar formule de structură diferite, deci proprietăţi deosebite, se numesc *izomeri* [1]. De exemplu, grupa $(SCN)^-$ poate prezenta două structuri, caracterizate prin legarea diferită a atomilor : structura de tiocianat, $-S-C\equiv N$, şi structura de izotiocinat, $-N=C=S$. Îndeosebi în chimia organică se întîlneşte un număr mare de cazuri de izomerie. Dar, deşi pentru compuşii organici, izomeria este considerată caracteristică, la compuşii de coordinaţie, ca urmare a varietăţii de tipuri de legături, cum şi a numărului mare de aranjamente geometrice, se întîlneşte o varietate mult mai largă de exemple şi tipuri de izomeri decît la compuşii carbonului.

Dintre toate izomeriile manifestate de complecşi, cea mai importantă este *izomeria geometrică.*

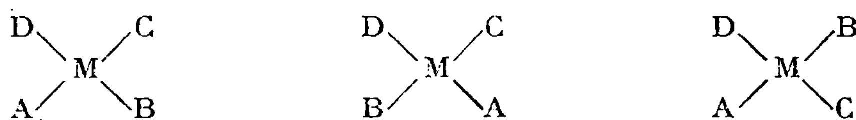
Izomeria geometrică, adică izomeria cauzată de aşezarea diferită în spaţiu a liganzilor în jurul atomului sau ionului central, se întîlneşte la complecşi cu configuraţia plană pătrată sau cu configuraţia octaedrică.

La complecşii cu configuraţia plană pătrată, un exemplu de izomerie geometrică este izomeria *cis-trans*. Astfel, dacă se notează complexul cu formula generală MA_2B_2, cei doi izomeri geometrici, *cis* şi *trans*, sînt :



prin forma *cis* notîndu-se izomerul la care liganzii sînt în poziţie vicinală iar prin forma *trans*, izomerul cu liganzii în poziţie diagonală. Un exemplu îl prezintă complexul diclorodiamminoplatina (II), $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$.

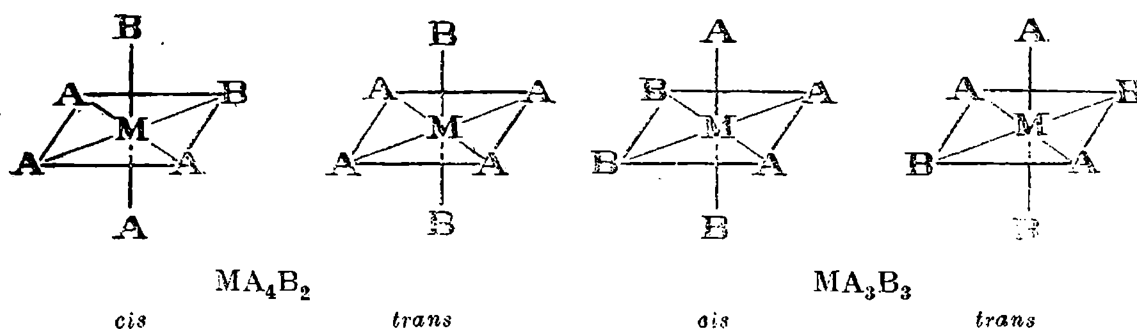
Pentru un complex cu formula generală MABCD, tot de coordinaţie plană pătrată, sînt posibili trei izomeri :



Un exemplu îl prezintă complexul $[Pt(NH_3)PyClBr]$, unde Py reprezintă piridina.

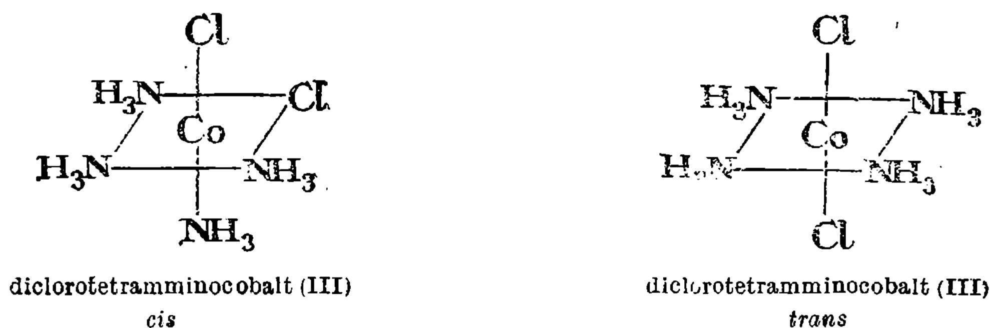
[1]) În lb. greacă „*izos*“ = acelaşi; „*meros*“ = părţi.

La complecşii cu configuraţie octaedrică se cunosc două specii de izomeri *cis-trans* :



cis *trans* *cis* *trans*

Un exemplu de compus capabil să existe sub formă de izomeri *cis-trans* este ionul diclorotetramminocobalt (III), $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$, care în forma *cis* are culoarea *violetă*, iar în forma *trans* este *verde*.

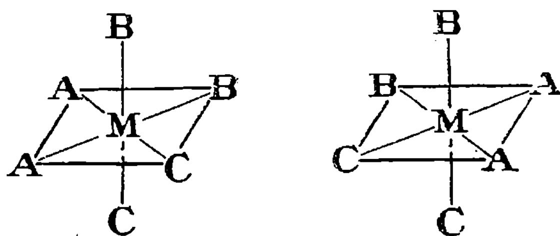


diclorotetramminocobalt (III) *cis*

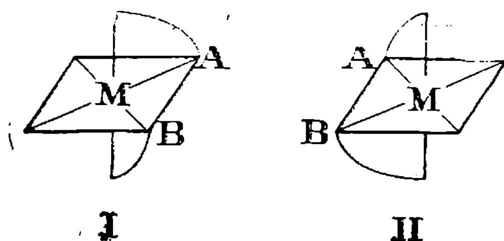
diclorotetramminocobalt (III) *trans*

Izomeria optică se întîlneşte mai mult la compuşi cu configuraţie octaedrică şi numai rareori la cei cu configuraţie pătrată. Izomerii optici, spre deosebire de izomerii geometrici, au aceleaşi proprietăţi chimice şi fizice, dar se diferenţiază între ei prin proprietatea de a roti planul luminii polarizate (unul dintre izomeri roteşte planul luminii polarizate spre dreapta, iar celălalt spre stînga, cu acelaşi număr de grade). Activitatea optică este legată de existenţa unei asimetrii în moleculă, adică molecula nu are nici plan, nici centru de simetrie. Izomerii optici se comportă ca un obiect asimetric şi imaginea sa în oglindă.

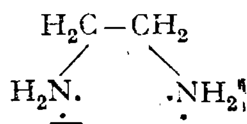
Izomerie optică prezintă complecşii cu trei sau mai multe specii diferite de liganzi, din fiecare specie fiind prezenţi cel mult doi liganzi, de exemplu de tipul $MA_2B_2C_2$:



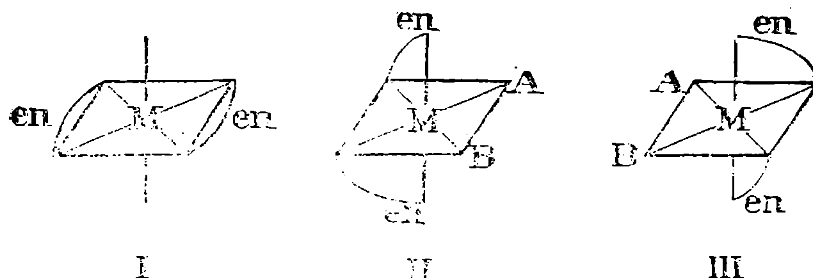
Un număr mare de cazuri de izomerie optică se întîlneşte la complecşi care conțin liganzi bidentați (adică liganzi ce posedă doi atomi care pot servi simultan ca donori de electroni), ca de exemplu :



Astfel, la izomerii obținuți la complecşii cu etilendiamină :



ai cobaltului $[Co(en)_2Cl_2]Cl$, forma *trans* (I) posedă un plan de simetrie și deci nu poate prezenta izomeri optici. Forma *cis* însă, fiind asimetrică, este capabilă să formeze izomeri optici (II) și (III) :



Izomeria de ionizare apare la compușii care au aceeași compoziție stoechiometrică, dar în soluție dau diferiți ioni. Exemple reprezentative sînt $[Co(NH_3)_4Cl_2]NO_2$ și $[Co(NH_3)_4(Cl)(NO_2)]Cl$ sau $[Co(NH_3)_5Br]SO_4$ și $[Co(NH_3)_5SO_4]Br$.

Un caz special de izomerie de ionizare îl reprezintă așa-numita *izomerie de hidratare*. Apa poate apare în diferite moduri în cantități stoechiometrice în compuși. Astfel, ea poate fi coordinată ionilor de metal sau poate apare în poziții de rețea fără să fie strîns asociată unui anumit ion de metal. Un exemplu ilustrativ de izomerie de hidratare îl reprezintă clorurile de crom (III) hidratate :

1) $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ — compus de culoare violetă care dă trei ioni Cl^- (precipitabili cu Ag^+) și nu pierde apă în contact cu H_2SO_4 ;

2) $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2 \cdot H_2O$ — compus de culoare verde, care dă doi ioni Cl^- (precipitabili cu Ag^+) și în contact cu H_2SO_4 pierde o moleculă de apă ;

3) $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$ — compus verde care dă un ion Cl^- (precipitabil cu Ag^+) și în contact cu H_2SO_4 pierde două molecule de apă.

Un exemplu de izomerie de ionizare și de hidratare îl prezintă compușii $[Co(NH_3)_4(H_2O)Cl]Br_2$ și $[Co(NH_3)_4Br_2]Cl \cdot H_2O$.

Izomeria de coordinare se întîlnește la compuși care conțin atît cationi cît și anioni complecși, deosebindu-se numai prin distribuția liganzilor

între cele două sfere de coordinaţie. Un exemplu îl prezintă compuşii $[Cu(NH_3)_4][PtCl_4]$ şi $[Pt(NH_3)_4][CuCl_4]$. Asemenea izomeri rezultă şi cînd în cationul şi anionul complex apare acelaşi metal, ca de exemplu: $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$ şi $[Pt(NH_3)_3Cl][Pt(NH_3)Cl_3]$.

Există şi alte tipuri de izomerie, ca de exemplu, *izomeria de liganzi*, *izomeria de polimerizare* etc.

Studiul combinaţiilor complexe prezintă un deosebit interes teoretic şi practic. Reprezentările spaţiale care au fost introduse pentru a explica şi interpreta unele proprietăţi ale combinaţiilor complexe au contribuit foarte mult la progresul cristalochimiei. Combinaţiile complexe au permis dezvoltarea multor metode de analiză calitativă şi cantitativă, întrucît un număr imens de reacţii sînt bazate pe obţinerea unor combinaţii complexe sau pe utilizarea lor ca reactivi. Proprietăţile specifice ale metalelor platinice de a forma complecşi stau la baza metodelor de obţinere ale acestor metale.

Deosebit de mare interes prezintă mai ales complecşii cu liganzi organici.

Combinaţiile complexe au fost şi un vast domeniu de cercetare pentru mulţi oameni de ştiinţă. Întemeiată de *A. Werner*, chimia combinaţiilor complexe s-a dezvoltat cu paşi repezi. Datorită lucrărilor lui *L. A. Ciugaev* în domeniul chimiei combinaţiilor complexe s-au descoperit metode analitice de identificare şi separare a diferitelor elemente după combinaţiile complexe rezultate în urma unor reacţii specifice. De asemenea trebuie menţionate lucrările de înaltă valoare ştiinţifică mondială ale acad. prof. *Gh. Spacu* şi colaboratorilor săi care au dedicat mult timp din activitatea lor prodigioasă studiului diferiţilor compuşi complecşi.

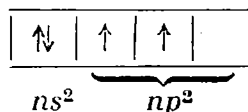
27

GRUPA A IV-A PRINCIPALĂ A SISTEMULUI PERIODIC

CARACTERIZAREA GRUPEI

Grupa a IV-a principală a sistemului periodic cuprinde elementele *carbon*, C, *siliciu*, Si, *germaniu*, Ge, *staniu*, Sn, şi *plumb*, Pb.

Atomii acestor elemente conţin în stratul electronic exterior patru electroni :



Ca urmare, elementele grupei a IV-a principale au numărul de oxidare maxim patru, care se manifestă în combinaţiile halogenate (de exemplu CCl_4, $SiCl_4$, $SnCl_4$), în oxizii superiori (de exemplu CO_2, SiO_2, PbO_2) şi acizii corespunzători.

Fiind aşezate la distanţe egale între două gaze rare, elementele grupei nu prezintă o electroafinitate netă. Acceptarea de electroni pentru realizarea unor configuraţii de gaz rar este din punct de vedere energetic imposibilă pentru elementele grupei, cu excepţia carbonului. Dar şi la acest element, ionul C^{4-} nu se întîlneşte decît în două carburi, Be_2C şi Al_4C_3, care se cunosc numai în stare solidă, deoarece în soluţie hidrolizează instantaneu.

Nu se cunosc combinaţii în care să existe ionul C^{4+}. Acest ion ar trebui să aibă doi electroni în stratul K, la fel ca şi atomul de heliu, dar volumul său ar fi mai mic decît al atomului de heliu, deoarece din cauza sarcinii mai mari a nucleului, cei doi electroni ar fi atraşi mai puternic de nucleu.

Nu se cunosc nici ioni Si^{4+}.

Pe măsură ce creşte masa atomică, elementele grupei a IV-a principale pot forma combinaţii ionice. Ionii tetravalenţi pozitivi ai staniului, Sn^{4+}, şi plumbului, Pb^{4+}, se cunosc numai în stare solidă. Plumbul formează cationi stabili, Pb^{2+}.

Ca urmare a structurii electronice ns^2np^2, elementele grupei a IV-a principale a sistemului periodic pot fi bicovalente şi tetracovalente, după cum la formarea legăturilor sînt implicaţi cei doi electroni *p*, sau cei toţi patru electroni *s* şi *p*.

Cea mai mare tendinţă de a forma covalenţe o manifestă atomul de carbon. În conformitate cu regula covalenţei maxime, care se aplică la elementele din prima perioadă scurtă, carbonul este tetracovalent. Dar pentru a manifesta tetracovalenţa, atomul de carbon trebuie activat. În formă activă, atomul de carbon are configuraţia $2s2p^3$. (v. „Legături chimice").

Energia necesară trecerii atomului de carbon din starea fundamentală în starea excitată cu patru electroni necuplaţi (circa 65 kcal/mol) este dată de energia de formare a legăturii covalente.

Pe măsură însă, ce creşte masa atomică a elementului, se accentuează tendinţa elementelor de a se manifesta bicovalenţe; astfel, combinaţiile în care plumbul este bicovalent sînt mai stabile decît cele în care este tetracovalent.

Atomii de carbon manifestă tendinţa accentuată de a se lega covalent între ei în număr foarte mare, formînd catene. Această tendinţă se manifestă mult mai redus la siliciu şi germaniu.

Elementele grupei a IV-a principale pot forma şi legături coordinative, atomii elementelor avînd rol de acceptor faţă de atomii sau ionii care pot ceda o pereche de electroni.

Numărul maxim de coordinaţie faţă de oxigen al elementelor de la carbon la staniu creşte de la 3 la 6; faţă de hidrogen este 4.

Proprietăţile fizice ale elementelor grupei sînt arătate în tabela 36.

Tabela 36

Caracteristicile elementelor din grupa a IV-a principală a sistemului periodic

Caracteristici	Carbon C	Siliciu Si	Germaniu Ge	Staniu Sn	Plumb Pb
Numărul atomic	6	14	32	50	82
Configuraţia electronică exterioară	$2s^2\ 2p^2$	$3s^2\ 3p^2$	$4s^2\ 4p^2$	$5s^2\ 5p^2$	$6s^2\ 6p^2$
Masa atomică	12,011	28,086	72,59	118,69	207,19
Densitatea (s), g/cm³	3,51	2,33	5,32	7,28	11,34
Punctul de topire, °C	3 570 (circa)	1 413	958,5	231,8	327,4
Punctul de fierbere, °C	3 850	2 355	—	2 362	1 750
Potenţialul de ionizare, eV	11,264	8,149	8,13	7,32	7,415
Electronegativitatea (Pauling)	2,5	1,8	1,8	1,8	1,8
Raza de covalenţă, Å	0,771	1,173	1,223	1,412	1,538
Raza ionică, Å (X^{4-})	2,60	2,71	2,72	2,94	2,15
Raza ionică, Å (X^{4+})	0,15	0,41	0,53	0,71	0,84

Creşterea masei atomice şi a numărului atomic sînt însoţite de creşteri de densitate şi de dimensiunile atomice şi ionice ale elementelor, dar şi de o

descreștere a punctelor de topire și de fierbere ale acestora. Acești factori dovedesc că tăria legăturilor în substanțele simple în stare solidă descrește cu creșterea masei sau a dimensiunii atomice, o caracteristică obișnuită a metalelor.

Electronegativitatea elementelor grupei scade pronunțat o dată cu creșterea numărului atomic.

Carbonul și siliciul sînt elemente cu caracter nemetalic; ei pot forma acizi. Proprietatea de a forma acizi este întîlnită și la germaniu, dar foarte slab; germaniul ca element are caracter metalic. Staniul și plumbul au proprietăți fizice de metal. În combinațiile sale, staniul cînd are număr de oxidare patru, manifestă caracter acid, iar cînd are număr de oxidare do manifestă caracter amfoter. Plumbul, cînd are număr de oxidare patru, manifestă caracter slab acid, iar la număr de oxidare doi, caracter bazic.

Cu hidrogenul, elementele grupei a IV-a principale formează combinații de tipul XH_4, a căror stabilitate scade de la carbon la plumb.

Cu oxigenul formează combinații obișnuite de tipul XO și XO_2.

Oxoacizii de tipul H_4XO_4 pot fi formulați și în formă de hidroxid, $X(OH)_4$. Pe măsura creșterii numărului atomic, caracterul acid al acestor hidroxizi slăbește, iar caracterul bazic se intensifică. Aceleași observații sînt valabile și pentru oxoacizii de tipul H_2XO_3, respectiv $OX(OH)_2$, formați de elementele grupei.

Ca și la celelalte grupe principale ale sistemului periodic, carbonul, primul element din grupă, are o poziție mai aparte; de exemplu se topește mai greu decît omologii săi.

CARBONUL, C

Răspîndire în natură. Carbonul este unul dintre elementele cele mai răspîndite în natură, deși formează numai 0,35% din scoarța pămîntului. El este o componentă atît a lumii minerale, cît și a lumii organice.

În lumea minerală, carbonul apare îndeosebi sub formă de carbonați, mai ales *piatră de var* și *marmură*, $CaCO_3$, *magnezit*, $MgCO_3$, *dolomit*, $MgCO_3 \cdot CaCO_3$; mult răspîndiți sînt și carbonații metalelor grele, ca de exemplu *sideroza*, $FeCO_3$.

În aerul atmosferic, carbonul se găsește sub formă de bioxid de carbon, CO_2, însă în concentrații mici (în medie 0,03%).

Importanța cea mai mare o are însă carbonul în lumea organică; nu există organism vegetal sau animal care să nu conțină carbon; țițeiul și gazele naturale, ozocherita și chihlimbarul, grăsimile și zahărul, amidonul și celuloza, cum și multe alte substanțe conțin în molecula lor elementul carbon.

Deși conținutul de bioxid de carbon din aer este foarte mic, totuși el are un rol deosebit de important pentru viață, deoarece formează o rezervă din care plantele își sintetizează substanțele lor. Plantele absorb bioxidul de carbon din aer; în corpul lor, cu ajutorul clorofilei și sub

inluența luminii solare, se produce un proces de *fotosinteză*. Ca urmare a acestor transformări are loc o eliminare de oxigen, cum și formarea glucozei :



$$6CO_2 + 6H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6 + 6O_2$$

și amidonului.

Cantitatea de bioxid de carbon consumată de plante este redată atmosferei prin diferite căi. O cale o formează respirația animalelor ; în corpul animal, aproape tot carbonul din hrana lor este transformat în bioxid de carbon, care este apoi expirat. Alte cantități de bioxid de carbon sînt date atmosferei prin putrezirea plantelor și prin diversele arderi care au loc mai ales în industrie. De asemenea, și prin putrezirea animalelor se formează bioxid de carbon ; cea mai mare parte din carbon din corpul animalelor moarte se depune însă sub formă de carbonați (schelete, cochilii etc.). Zăcămintele calcaroase din fundul mărilor sînt rezultate tocmai din depunerea în mii de ani a carapacelor și scheletelor animalelor marine.

Așadar, în natură se poate urmări *un circuit* al carbonului, circuit care condiționează existența atît a lumii vegetale, cît și a lumii animale.

Bioxidul de carbon din atmosferă conține și *carbon radioactiv* ^{14}C. Acesta rezultă în permanență din reacția nucleară :



$$^{14}_{7}N + ^{1}_{0}n = ^{14}_{6}C + ^{1}_{1}H$$

Neutronii necesari se formează sub influența razelor cosmice. Intensitatea radiațiilor rămînînd constantă și ținînd seamă că, practic, fiecare neutron ciocnind un atom de azot dă naștere la un izotop ^{14}C (al cărui timp de înjumătățire este cunoscut), s-a calculat cantitatea de izotop ^{14}C staționară pe pămînt (20 tone). Izotopul ^{14}C în atmosferă formează imediat CO_2 și pe această cale intră în circuitul biologic. Cantitatea totală de carbon care participă în circuitul biologic din lume este $8 \cdot 10^{13}$ tone. Din această cantitate, a 10^{-13} parte este radioactiv. Aceste date au fost verificate pe cale experimentală.

Dacă o substanță este scoasă din circuitul biologic, radioactivitatea ei scade corespunzător timpului de înjumătățire al izotopului ^{14}C. De aceea, conținutul de ^{14}C al unei substanțe organice este o indicație care arată cît timp a trecut de cînd substanța a ieșit din circuitul biologic.

În modul acesta s-a stabilit vîrsta multor substanțe organice, în măsura în care nu sînt prea bătrîne. (La substanțele care au peste 40 000 ani, ca de exemplu antracitul și huila, nu se mai pot face măsurători exacte din cauza dispariției radioactivității datorită izotopului ^{14}C.)

Pe baza conținutului izotopului ^{14}C în carbon se pot diferenția substanțele naturale de cele obținute pe cale de sinteză.

Carbonul se găsește în natură și în stare elementară, și anume sub formă de cărbuni de pămînt, grafit și diamant.

Cărbunii de pămînt. Cărbunii de pămînt (*cărbunii fosili*) sînt produsele de descompunere — bogate în carbon — ale substanțelor organice, mai exact ale substanțelor lemnoase din plante.

Procesul formării cărbunilor este următorul :

În decursul secolelor, scoarța pămîntului a suferit diferite transformări. Prin mișcările de straturi, o mare parte din vegetația existentă a fost acoperită de pămînt sau de nisip și mîl adus de ape, fiind astfel izolată de aer. În aceste condiții, întîi sub influența unor microorganisme, iar apoi sub influența presiunii straturilor de pămînt și a temperaturii înalte, substanța lemnoasă a suferit procese complicate ; substanțele volatile rezultate, de exemplu CO_2 și H_2O, s-au eliminat parțial ; concomitent substanța lemnoasă s-a îmbogățit în carbon, transformîndu-se astfel în cărbuni. Acest proces lent de transformare a substanței lemnoase în cărbuni se numește *incarbonizare*. Cu cît încarbonizarea s-a desfășurat într-un interval de timp mai lung, cu atît cărbunii rezultați sînt mai bogați în carbon.

După natura substanței din care a luat naștere cărbunele și în funcție de temperatură, presiune și timp, s-a format o varietate mare de cărbuni.

Din punctul de vedere al vîrstei, cărbunii se pot clasifica în: *antracit, huilă, cărbune brun, lignit și turbă.*

a) *Antracitul* este cărbunele cel mai vechi și cu cel mai mare conținut în carbon (94—97%). Are strălucire metalică, culoare neagră (irizații) și este compact. Arde mai greu, cu flacără scurtă, fără fum, deoarece dezvoltă puține gaze; prin ardere dezvoltă multă căldură (circa 8 700 kcal/kg), din care cauză este de mare valoare termică.

b) *Huila* sau *cărbunele de pămînt* are o strălucire unsuroasă, culoare neagră și pe hîrtie lasă o urmă cenușie-neagră. Conținutul în carbon este de 75—94%. Sînt diferite calități de huile: *huilă grasă*, care arde cu flacără luminoasă fără fum și se folosește pentru obținerea gazului de iluminat, și *huila slabă*, care arde cu flacără fără fum, este greu de aprins și se folosește numai pentru încălzire directă. Are o putere calorifică de 7 600—8 700 kcal/kg.

c) *Cărbunele brun* este un cărbune de culoare brună, cu aspect cîteodată lucios. Arde cu flacără lungă. Conținutul în carbon este de 65—76%. Puterea lui calorifică este de 6 200—7 600 kcal/kg.

d) *Lignitul* este o varietate de cărbune brun, cu structură foarte variată după locul de formare. Conținutul în carbon este de 65—70%. Arde cu flacără cu fum. Puterea calorifică variază între 6 200 și 6 700 kcal/kg.

e) *Turba* reprezintă starea cea mai nouă de încarbonizare, în care se observă chiar adeseori urmele plantelor din care provin. Conținutul de carbon este de 49—60%. Este de culoare cafenie, cu aspect buretos; arde încet cu fum dens și miros neplăcut. Cantitatea de apă din turbă este foarte mare (70—80%); de aceea trebuie uscată înainte de întrebuințare. Puterea calorifică este de 5 000—5 800 kcal/kg.

Zăcămintele de cărbuni se găsesc pe tot globul. Țări bogate în cărbuni superiori sînt U.R.S.S., S.U.A., Anglia, R.F.G., Belgia, R.P. Chineză.

Țara noastră are o gamă largă de cărbuni naturali. În anii construirii socialismului a fost mărită producția minelor vechi de cărbuni și au fost deschise mine noi.

Antracit se găsește la Schela; *huila* se extrage în special din bazinele din Valea Jiului (Lupeni, Petrila, Aninoasa, Lonea, Vulcan și Uricani) și din Banat (Anina, Cozla, Baia Nouă, Ponor). Producția de *cărbune brun* rezultă din bazinele Comănești, Valea Almașului, Țebea și Codlea. Mult dezvoltată este producția de *lignit* datorită exploatărilor din Filipeștii de Pădure, Cîmpulung, Căpeni, Șotînga-Doicești, Voivozi-Derna și exploatările deschise la zi de la Rovinari (Tg. Jiu) și Tismana. *Turba* se găsește răspîndită în diferite regiuni ale țării (Făgăraș, Miercurea Ciucului, Poiana Stampei, Călățele Huedin și cîmpia Dunării).

Valorificarea cărbunilor extrași se face potrivit calităților naturale ale acestora. Antracitul se utilizează ca reducător în industria metalurgică și pentru confecționarea electrozilor; huila de calitate superioară, pentru fabricarea cocsului. O parte din huilele din Valea Jiului, cărbunele brun și lignitul sînt combustibili pentru termocentrale și alte scopuri energetice. Turba este folosită drept combustibil casnic.

Diamantul se găsește în pămînt, răspîndit în puține locuri.

Cele mai importante zăcăminte sînt mai ales în Congo (Kinshasa), apoi în sudul Africii, în Siberia, India, Brazilia etc.

Masa diamantului se exprimă în carate, un carat avînd 0,205 g. Cel mai mare diamant găsit pînă astăzi are 3 024 carate.

În ultimii ani s-a reuşit obţinerea pe cale artificială a unor diamante cu mase pînă la 0,05 g, încălzind mai multe ore grafit la 2 000°C, sub o presiune de 100 000 kgf/cm².

Diamantul este cristalizat în sistemul cubic cu feţe centrate. În reţeaua diamantului, atomii de carbon sînt astfel aşezaţi, încît fiecare atom este înconjurat tetraedric la distanţe egale, de alţi atomi de carbon, (fig. 73), fiecare dintre cei patru electroni de valenţă formînd o legătură covalentă cu cîte un atom vecin. Structura diamantului este deci aceea a unui cristal atomic sau a unei molecule uriaşe. Din această cauză, diamantul este atît de dur, are punct de topire ridicat şi este insolubil în dizolvanţi.

Diamantul are densitatea 3,51. El are cea mai mare duritate dintre toate substanţele (duritatea 10). De obicei, diamantul este fără culoare; rareori este colorat în negru, galben sau albastru. Este rău conducător de căldură şi electricitate. Spre deosebire de sticlă, este transparent pentru razele X (aşa poate fi identificat). De asemenea disperseasă energic razele de lumină care îl străbat, avînd un indice de refracţie foarte mare, aceasta fiind şi cauza „focurilor" sale. Puterea sclipitoare, jocurile de lumină sau „focurile" diamantului cresc într-un grad mai mare cînd i se fac feţe artificiale, aşezate astfel, ca razele de lumină care pătrund în diamant să sufere o reflexie totală. Aşa se obţin *briliantele*.

Din punct de vedere chimic, diamantul este foarte rezistent; nu este atacat nici de acizi, nici de baze. Încălzit peste 800°C arde în oxigen curat, trecînd în bioxid de carbon; încălzit în absenţă de aer, se transformă în grafit.

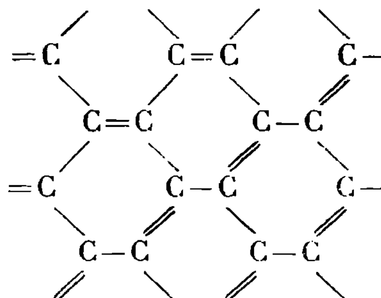
Diamantul este întrebuinţat pentru găurirea şi şlefuirea materialelor foarte dure, la tăiatul sticlei, la confecţionarea unor lagăre speciale, a instrumentelor de precizie şi la calibrarea sîrmei; 5% din cantitatea totală de diamante se întrebuinţează la confecţionarea bijuteriilor.

Grafitul este mult mai răspîndit în natură decît diamantul.

El formează de asemenea zăcăminte, dintre care cele mai importante sînt în Ceylon, Madagascar, U.R.S.S. (Siberia), Noua Zeelanda etc.

Grafitul cristalizează în sistemul hexagonal, atomii lui fiind aşezaţi în plane paralele şi distribuiţi în forme de hexagon regulat, cu muchia de 1,42 Å. În acelaşi plan, atomii sînt legaţi puternic prin covalenţe. Între plane însă, distanţa este de 3,35 Å. Planele sînt deplasate astfel, încît un atom de carbon dintr-un plan este aşezat în direcţia centrului hexagonului planului următor. Planele sînt legate între ele prin forţe de atracţie foarte slabe (forţe van der Waals). Din această cauză, grafitul clivează (se desface în foi) şi are duritate mică. Prin urmare, spre deosebire de diamant, în care atomul de carbon manifestă patru valenţe îndreptate în cele patru colţuri ale unui tetraedru, la grafit, valenţele carbonului sînt îndreptate în special în cele trei direcţii din acelaşi plan (fig. 74).

Întrucît în același plan, distanțele interatomice carbon - carbon sînt la grafit de 1,42 Å, deci între distanța unei legături simple (1,504 Å) și distanța unei duble legături (1,33 Å), L. Pauling consideră că toate cele patru valențe ale fiecărui atom de carbon sînt folosite să formeze legături cu trei atomi de carbon vecini; ca urmare a unei rezonanțe între diferite structuri de legături de valență de tipul:



fiecare legătură carbon-carbon capătă un caracter de o treime dublă legătură. Datorită celui de-al patrulea electron, mai mobil, se explică și proprietățile de bun conducător termic și electric ale grafitului, cum și opacitatea lui.

Grafitul diferă mult de diamant. El are densitatea 2,1—2,3, este opac, de culoare neagră-cenușie și foarte moale (are duritatea 1). Pe hîrtie lasă o urmă cenușie; este unsuros la pipăit. Luciul lui se aseamănă cu al oțelului. Spre deosebire de diamant, este un bun conducător de căldură și electricitate.

Din punct de vedere chimic, este mai reactiv decît diamantul. Prin arderea grafitului în oxigen (peste 690°C) se obține bioxid de carbon. Căldura de ardere a grafitului este mai mică decît a diamantului (94,04 kcal, față de 94,99 kcal), ceea ce dovedește că este modificația mai stabilă a carbonului.

Grafitul are mare aplicație la fabricarea minelor de creioane (a căror tărie se modifică prin adăugare de argilă), la confecționarea creuzetelor pentru metalurgie (care suportă variații de temperatură), la fabricarea electrozilor (fiind rezistent față de acțiunea substanțelor chimice, mai ales față de clor), apoi la acoperirea tiparelor în galvanoplastie (datorită și conductibilității lui electrice), la fabricarea periilor colectoare la dinamurile electrice, a granulelor din microfoanele telefonice, ca lubrifiant pentru mașini (deoarece în stare coloidală, adăugat la uleiuri, ameliorează acțiunea lor de ungere) etc.

Carbonul negru era considerat înainte carbon amorf; în realitate are însă o structură foarte fină (microcristalină), asemănătoare grafitului. (Studii cu raze X au arătat că dimensiunile cristalelor variază între 20 și 40 Å.)

Proprietățile carbonului negru sînt condiționate de suprafața foarte mare a cristalelor sale. Datorită suprafeței totale mari, forțele de atracție se manifestă intens; puterea de adsorbție și acțiune catalitică sînt accentuate. De aceea este important ca dimensiunile cristalelor să fie cît mai mici și acestea să nu fie aglomerate între ele.

Carbonul negru se separă cînd unele produse organice sînt încălzite la temperatură înaltă, în absența aerului. De obicei este numit numai *cărbune*. El nu se dizolvă în dizolvanți obișnuiți, dar este dizolvat de multe metale topite, ca de exemplu de fier; prin răcire se separă sub formă de grafit.

Cum niciodată nu se obține în stare pură, proprietățile cărbunelui sînt influențate de materia primă, cum și de modul de preparare. De aceea se deosebesc diferite varietăți de cărbune: cărbunele de lemn, cocsul, negrul de fum, cărbunele animal etc.

Cărbunele de lemn, numit și *mangal*, se obține prin încălzirea lemnului în lipsă de aer, ceea ce se face fie prin arderea înăbușită a lemnului, fie prin distilare uscată în retorte de oțel.

Prin ardere înăbușită, care se face în bocșe, lemnul pierde produsele volatile și rămîn carbonul și cenușa.

Cum multe din componentele volatile ale lemnului sînt însă produse chimice de valoare, astăzi se preferă distilarea uscată a lemnului în instalații speciale; produsele volatile sînt captate și separate, iar în retorte rămîne cărbunele de lemn (mangalul). Produsele obținute prin distilare sînt: acetonă, alcool metilic, acid acetic, gudroane.

Procesul de carbonizare are loc treptat, și anume: pînă la 200°C distilă apa din lemn, pînă la 280°C distilă gazele cu conținut de oxigen ca: bioxid și oxid de carbon, pînă la 380°C distilă hidrocarburile, acidul acetic, alcoolul metilic și gudroanele ușoare. La această temperatură, practic, distilarea se oprește.

Mangalul este un produs de culoare neagră, poros și fragil, la care se mai recunoaște structura lemnului. Aprins (la circa 300°C), arde fără flacără și fără fum. Spre deosebire de cocs, mangalul nu conține sulf.

În afară de întrebuințarea lui drept combustibil, mangalul se întrebuințează în cantități mari în metalurgie; la fabricarea fontei, a oțelului, la rafinarea cuprului, la reducerea oxizilor, la fabricarea carbidului (în amestec cu cocs și var), pentru fabricarea pulberii negre explozive, drept adsorbant și în filtrele pentru curățirea apei.

Cocsul este reziduul care rămîne în urma încălzirii antracitului sau huilei în absență de aer, după ce au fost îndepărtate produsele de distilare care s-au format din cărbune sub influența temperaturii înalte, printr-o așa-numită descompunere pirogenă. Procesul se numește *cocsificare*; el are loc la temperaturi de circa 1 000°C.

Pe măsura încălzirii huilei, peste 100°C distilă apa; peste 200°C, combinații ale carbonului cu hidrogenul (hidrocarburi); peste 270°C, oxizii de carbon; la 280°C începe separarea gudroanelor și cu aceasta începe și descompunerea cărbunelui; pînă la 600°C distilă componentele volatile din cărbune, iar el rămîne poros. Cantitatea și natura produselor de distilare nu depind atît de tipul cărbunelui, cît de condițiile de distilare.

Produsele de distilare ale huilei sînt toate întrebuințate. Astfel, gazele folosesc la încălzit și iluminat (gazul de iluminat); apele amoniacale rezultate prin dizolvarea în apă a amoniacului, format din azotul conținut

în cărbuni, servesc la prepararea sărurilor de amoniu ; din gudroane supuse unor rectificări se obțin benzen, toluen, antracen, diferite uleiuri și smoală — produse importante pentru industria coloranților, explozivilor și medicamentelor.

După calitatea huilei folosite se obțin, în funcție de scopul urmărit (adică cocs sau gaz de iluminat), cocsul metalurgic și cocsul de gaz. *Cocsul metalurgic* este dur, conține circa 90% carbon, arde cu flacără scurtă și are o putere calorifică de 7 000—8 000 kcal/kg ; este folosit acolo unde este necesară o mare dezvoltare de căldură : la elaborarea fontei în furnale, în industria varului, a cimentului etc. *Cocsul de gaz* este mai poros, prin ardere lasă mai multă cenușă și are o putere calorifică pînă la 6 500 kcal/kg ; este folosit drept combustibil, la fabricarea carbidului și a gazului de apă.

Cărbunele de retortă se formează la temperaturi peste 1 500°C, în partea de sus, mai răcită, a retortelor sau camerelor de combustie ale cocseriilor. El are duritate mare, este rezistent față de agenții chimici și bun conducător de electricitate. Deoarece se aseamănă foarte mult cu grafitul, este numit și *grafit de retortă*. Este întrebuințat la fabricarea electrozilor, a cărbunilor din lămpile cu arc electric, la bateriile electrice Leclanché etc.

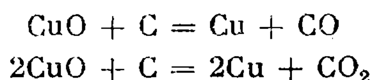
Negrul de fum (sau funinginea) este cărbunele obținut prin arderea incompletă a unor substanțe organice cu mare conținut de carbon, de exemplu, rășini, petrol, naftalină, acetilenă, dar mai ales gaz metan. El este folosit la fabricarea cernelii de tipar, a tușului, la confecționarea creioanelor de desen, la fabricarea articolelor de cauciuc, a ebonitei negre (pentru plăci de patefon) etc.

La noi în țară se fabrică negru de fum din gaz metan, prin ardere incompletă, sau, după o metodă mai modernă, prin disociere termică în Uzinele chimice de la Copșa Mică. Recent a intrat în funcțiune o fabrică de negru de fum la Pitești.

Cărbunele de oase se prepară prin calcinarea în retorte a oaselor degresate. El are un conținut ridicat de săruri minerale, mai ales de fosfat de calciu ; de aceea lasă multă cenușă. Fiind un cărbune poros, este folosit pentru puterea lui adsorbantă.

Cărbunele animal este cărbunele obținut prin calcinarea sîngelui și a resturilor animale, împreună cu carbonat de potasiu. Este un cărbune medicinal.

Toate varietățile de carbon negru : cărbunele de lemn, cocsul, negrul de fum etc., deși se deosebesc de grafit numai prin mărimea cristalelor, au totuși o comportare diferită. Astfel, carbonul negru are o densitate mai mică decît grafitul. Oxigenul îl oxidează la 200°C la bioxid de carbon. De asemenea, el are putere reducătoare ; dacă se încălzește un amestec de oxid de cupru (II) cu cărbune, oxidul de cupru este redus la cupru și se dezvoltă oxizi de carbon :



$$CuO + C = Cu + CO$$
$$2CuO + C = 2Cu + CO_2$$

Carbonul negru are o structură poroasă. Din cauza suprafeței mari care rezultă datorită porilor, are putere de adsorbție. El poate adsorbi diferite gaze, de exemplu clorul. Cea mai bună capacitate de adsorbție manifestă cărbunii obținuți din lemn.

Puterea de adsorbție a unui cărbune poate fi mărită prin anumite tratamente, ca de exemplu încălzirea cărbunilor la temperaturi înalte (800—1 200°C) cu vapori de apă, sau, uneori, cu oxigen sau bioxid de carbon. Prin aceasta, numărul porilor cărbunelui se mărește și ca urmare se mărește și suprafața totală a cărbunelui. Cărbunele astfel preparat se numește *cărbune activ*. Un gram de cărbune activ poate avea o suprafață de 300—1 000 m², din care cauză poate adsorbi cantități foarte mari de substanțe. De exemplu, 1 g cărbune activ poate adsorbi 234 ml clor, la 15°C.

Puterea de adsorbție variază și cu natura substanței adsorbite. În general, cu cît un gaz are punctul de fierbere mai înalt, cu atît poate fi mai ușor adsorbit, după cum se poate observa din exemplele date în tabela 37.

Tabela 37

Gazul	SO_2	Cl_2	NH_3	H_2S	CO_2	CO	O_2	N_2
Gaz adsorbit de 1 g cărbune la 15°C, ml	380	234	181	98,9	47,6	9,3	8,2	8,0
Punct de fierbere, °C	−10,1	−34,1	−33,4	−61,8	−78,5	−190	−183	−195,8

Cantitatea de substanță adsorbită variază și cu presiunea gazului (respectiv concentrația, la substanțe dizolvate).

Adsorbția pe cărbune este foarte mult folosită în practică pentru decolorarea unor substanțe (de exemplu siropul de zahăr), pentru purificarea apelor potabile, pentru captarea substanțelor volatile din amestecuri (de exemplu, separare de hidrocarburi) etc. Astfel, dacă într-o eprubetă cu apă slab colorată (cu cerneală, indigo, vin roșu) se introduce o cantitate mică de cărbune activ și se agită, apa se decolorează. Tot așa, dacă într-o eprubetă se agită energic o soluție diluată de amoniac sau de apă de hidrogen sulfurat, cu puțin cărbune activ, mirosul dispare.

Îndepărtarea substanțelor adsorbite de cărbune (desorbția) se face trecînd un curent de abur, sub presiune, prin cărbune. Acesta se usucă apoi și astfel, regenerat, poate fi folosit din nou.

Proprietatea cărbunelui activ de a adsorbi gaze toxice, cum este clorul, și a lăsa să treacă aproape total oxigenul și azotul este aplicată la fabricarea măștilor contra gazelor.

Proprietăți chimice. Carbonul este relativ rezistent din punct de vedere chimic; reactivitatea lui depinde mult de starea lui de diviziune și de modificația alotropică sub care se găsește.

Carbonul se combină direct numai cu unele elemente. Astfel, se combină cu hidrogenul la temperatura arcului electric și formează hidrocarburi, în special acetilenă. În oxigen arde cu formare de oxizi de carbon ; condițiile de oxidare sînt diferite după modificația în care se găsește carbonul (cărbune, grafit, diamant). Cu sulful se combină la cald formînd sulfura de carbon, CS_2. Cu azotul se combină numai simultan cu hidrogenul formînd acidul cianhidric, HCN. Cu metalele formează carburi.

Din cauza marii afinități pentru oxigen, carbonul se comportă ca un reducător față de multe substanțe compuse. De exemplu, reduce acidul sulfuric concentrat dînd un amestec de bioxid de carbon și bioxid de sulf, sau vaporii de apă la temperatură ridicată formînd gazul de apă. Datorită proprietății lui de a reduce un mare număr de oxizi metalici, carbonul are o largă întrebuințare în metalurgie pentru obținerea unor metale, în special a fontei.

COMBINAȚIILE CARBONULUI

Numărul combinațiilor carbonului este imens ; în combinațiile sale carbonul este în general tetracovalent și numai foarte rar bicovalent.

Elementul cu care carbonul se leagă cel mai frecvent este hidrogenul. Combinațiile carbonului cu hidrogenul se numesc *hidrocarburi*. Spre deosebire de hidrurile altor elemente, ca de exemplu HCl sau NaH, la care polaritatea legăturii este mare, legăturile dintre C și H în hidrocarburi sînt nepolare (ceea ce se datorește poziției centrale a carbonului în prima perioadă mică a sistemului periodic).

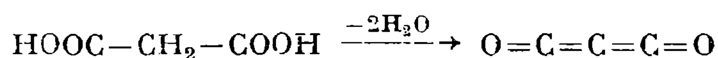
Din cauza proprietății carbonului de a se combina concomitent cu elemente electropozitive și elemente electronegative, el formează combinații derivate din hidrocarburi prin înlocuirea atomilor de hidrogen cu atomi ai altor elemente, îndeosebi cu atomi cu caracter electronegativ. De asemenea există multe combinații ale carbonului, tot derivate din hidrocarburi, prin înlocuirea atomilor de hidrogen cu grupe de atomi cu funcțiuni specifice (alcooli, aldehide, acizi etc.).

COMBINAȚIILE CARBONULUI CU OXIGENUL

OXIZII CARBONULUI

Carbonul formează mai mulți oxizi, din care foarte cunoscuți sînt : *bioxidul de carbon*, CO_2, care este produsul arderii complete a carbonului, și *oxidul de carbon*, CO, care este produsul arderii lui incomplete.

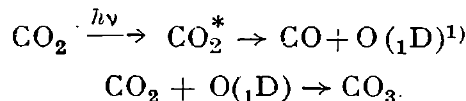
Mai există un oxid de carbon mai sărac în oxigen, *suboxidul de carbon*, C_3O_2, care se obține din acid malonic prin eliminare de molecule de apă ; de aceea este considerat ca anhidrida acidului malonic :



$$HOOC-CH_2-COOH \xrightarrow{-2H_2O} O=C=C=C=O$$

Suboxidul de carbon este un gaz incolor care se polimerizează cu uşurinţă trecînd într-o substanţă amorfă de culoare roşie.

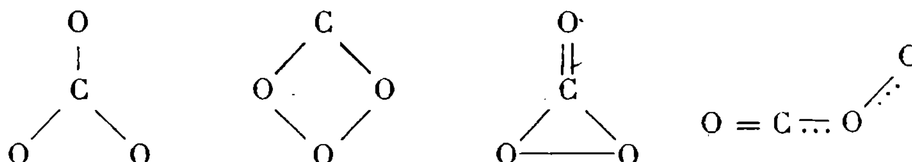
Recent (1966) a fost izolat şi caracterizat un alt oxid al carbonului, anume *trioxidul de carbon*, CO_3. El a fost obţinut în cantităţi detectabile spectral, într-o matrice de CO_2 solid, la temperatura de 77°K şi mai jos. Reacţia esenţială este:



$$CO_2 \xrightarrow{h\nu} CO_2^* \rightarrow CO + O(_1D)^{1)}$$

$$CO_2 + O(_1D) \rightarrow CO_3$$

Pe baza unor studii spectrale s-au propus următoarele structuri posibile pentru CO_3:



OXIDUL DE CARBON, CO

Preparare. Oxidul de carbon se formează la arderea cărbunilor în cantitate insuficientă de aer sau oxigen:



$$2C + O_2 = 2CO; \qquad \Delta H = -26{,}4 \text{ kcal/mol}$$

sau prin trecerea bioxidului de carbon peste cărbune înroşit:



$$CO_2 + C \rightleftharpoons 2CO; \qquad \Delta H = 40{,}8 \text{ kcal/mol}$$

Reacţia are loc numai la temperaturi înalte (peste 900°C), deoarece altfel echilibrul este deplasat spre stînga. Astfel, dacă printr-un tub (de gresie, porţelan, oţel) ce conţine cărbune de lemn în pulbere şi este încălzit puternic, se trece un curent de bioxid de carbon, din tub iese oxid de carbon (fig. 159), care poate fi identificat prin aprindere (arde cu o flacără mică albastră).

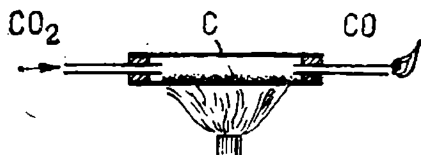
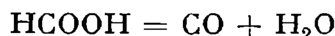


Fig. 159. Reducerea bioxidului de carbon cu cărbune.

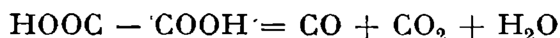
Pentru a separa bioxidul de carbon rămas neredus, curentul de gaz este trecut, la ieşirea din tubul de reacţie, printr-un tub mic, ce conţine puţină calce sodată, sau printr-un vas spălător cu hidroxid de sodiu.

În *laborator*, oxidul de carbon se obţine tratînd, la 100°C, acid formic, HCOOH, cu acid sulfuric, acesta avînd acţiune deshidratantă:



$$HCOOH = CO + H_2O$$

În loc de acid formic se poate folosi şi acid oxalic, HOOC—COOH:



$$HOOC-COOH = CO + CO_2 + H_2O$$

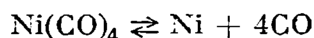
Pentru aceasta, în balonul unui dispozitiv de preparare a gazelor la cald (fig. 160) se tratează acid oxalic cu acid sulfuric concentrat, încălzind pînă la fierbere. Amestecul de gaze care se degajă este trecut printr-un vas spălător ce conţine o soluţie diluată de hidroxid de sodiu, unde bioxidul

---

1) $(_1D)$ = atomi de oxigen „singlet" produşi prin fotoliză.

de carbon este reținut; oxidul de carbon trece mai departe și poate fi cules sub apă sau prin deplasarea aerului. (Cînd oxidul de carbon se prepară din acid formic, vasul spălător nu mai este necesar).

Oxidul de carbon pur rezultă prin descompunerea tetracarbonilului de nichel, $Ni(CO)_4$, la 200°C:



$$Ni(CO)_4 \rightleftarrows Ni + 4CO$$

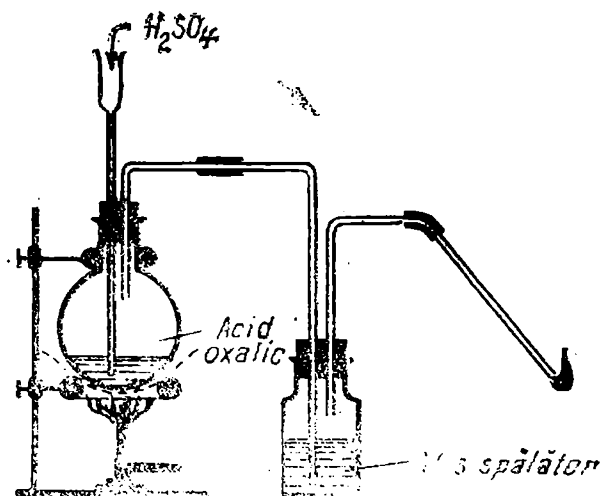
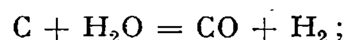


Fig. 160. Prepararea oxidului de carbon în laborator.

În *industrie*, oxidul de carbon se prepară în instalații (*generatoare de gaz* sau *gazogene*) alcătuite în principiu dintr-un cuptor umplut cu cărbune (fig. 161). După aprinderea cărbunelui se introduce prin grătar un curent puternic de aer la 1 000—1 200°C. Oxigenul din aer oxidează stratul inferior de cărbune la bioxid de carbon, care, ridicîndu-se, trece prin straturi de cărbune înroșit și este redus. Oxidul de carbon format este amestecat cu azotul din aer, cu urme de bioxid de carbon format la început etc. Acest amestec de gaze se numește *gaz de generator*. El are următoarea compoziție medie: 25% CO, 4% CO_2, 70% N_2, iar restul de 1% este format din H_2, CH_4 și O_2. Puterea lui calorifică este 800—1 100 kcal/m³ gaz. Gazul de generator fiind ieftin, este întrebuințat în industrie drept combustibil.

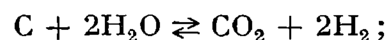
Dacă în loc de aer se trec vapori de apă peste cărbune înroșit, se obține un amestec de gaze, cunoscut sub numele de *gaz de apă*, care are în medie următoarea compoziție: 40% CO, 5% CO_2, 50% H_2 și 5% N_2 și CH_4. Oxidul de carbon rezultă în acest caz prin reducerea apei de către cărbune, la temperaturi peste 1 200°C:



$$C + H_2O = CO + H_2;$$

$$\Delta H = 31{,}4 \text{ kcal/mol.}$$

La temperaturi sub 1 000°C, din reacție rezultă bioxid de carbon:



$$C + 2H_2O \rightleftarrows CO_2 + 2H_2;$$

$$\Delta H = 21{,}6 \text{ kcal/mol.}$$

Avînd o putere calorifică de 2 500—2 800 kcal/m³ gaz, este folosit pentru producerea unei flăcări calde.

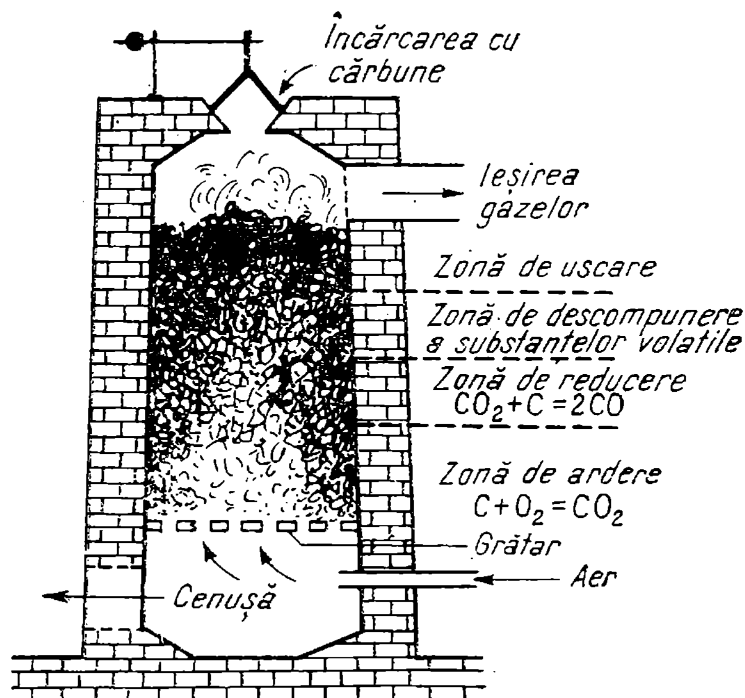


Fig. 161. Schema generatorului de gaz.

Oxidul de carbon din gazul de apă poate fi transformat în bioxid de carbon şi hidrogen, dacă se trece împreună cu vapori de apă peste un catalizator :



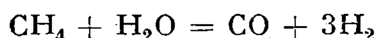
$$CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2 ; \qquad \Delta H = -\ 9{,}8 \text{ kcal/mol.}$$

Prin îndepărtarea bioxidului de carbon format rămîne hidrogenul, ce poate fi folosit ca atare.

Gazul mixt este un amestec de gaz de generator cu gaz de apă, obţinut prin trecerea concomitentă a unui curent de aer şi vapori de apă peste cărbune înroşit. Compoziţia lui medie este : 30% CO, 5% CO_2, 15% H_2, 50% N_2. Are o putere calorifică de 1 200—1 300 kcal/m³ gaz. Pentru separarea oxidului de carbon din aceste gaze se trece amestecul de gaze sub presiune printr-o soluţie de clorură cuproasă.

Dacă în loc de aer se suflă oxigen, o dată cu vaporii de apă, peste cărbune înroşit, se obţine un gaz combustibil fără azot, alcătuit în medie din 40% CO, 40% H_2 şi 2% CO_2, care poate fi folosit fie pentru obţinerea hidrogenului (după separarea oxizilor de carbon), fie drept gaz de sinteză (după îndepărtarea bioxidului de carbon).

Conversia metanului prin oxidare parţială şi tratare catalitică cu vapori de apă, la 850°C :

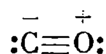


$$CH_4 + H_2O = CO + 3H_2$$

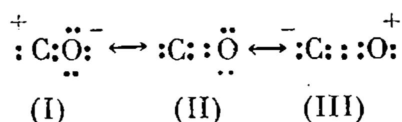
este o metodă modernă de obţinere a oxidului de carbon in industrie.

Proprietăţi fizice. Oxidul de carbon este un gaz incolor, fără miros şi fără gust. Se lichefiază la —190,5°C şi se solidifică la —204°C. Are densitatea 0,967. Este greu solubil în apă (la 20°C se dizolvă 2,3 vol. oxid de carbon în 100 vol. apă), dar solubil în alcool. El nu întreţine arderea, însă arde cu flacără albastră.

Structura moleculei de oxid de carbon. Datorită faptului că proprietăţile fizice ale oxidului de carbon prezintă o mare analogie cu cele ale azotului (v. „Azotul"), moleculele lor conţinînd acelaşi număr de electroni (sînt izoelectronice sau izostere), s-a considerat că atomii componenţi din molecula de oxid de carbon sînt legaţi printr-o legătură triplă :



Structura reală a moleculei este însă o structură intermediară între structurile :



Din valorile pentru distanţa dintre atomi (1,13 Å) şi momentul electric al moleculei (0,10 D) rezultă că cea mai mare contribuţie la structura reală a moleculei o are structura III (50%).

Proprietăți chimice. La temperatura obișnuită oxidul de carbon este puțin reactiv. Încălzit la 700°C, oxidul de carbon arde în aer cu formare de bioxid de carbon :



$$2CO + O_2 \rightleftarrows 2CO_2 ; \qquad \Delta H = -\ 67{,}6 \text{ kcal/mol}$$

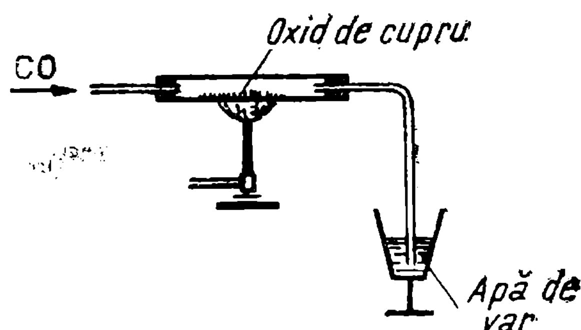
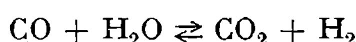


Fig. 162. Reducerea oxidului de cupru cu oxid de carbon, în laborator.

Reacția este reversibilă. Oxidarea se produce mai ușor în prezență de catalizator. Din cauza căldurii dezvoltate, oxidul de carbon este un bun combustibil. Un amestec de oxid de carbon și aer, aprins, detonează.

Prin tratarea oxidului de carbon cu vapori de apă rezultă de asemenea bioxid de carbon :



$$CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2$$

Peste 830°C echilibrul este deplasat spre stînga.

Caracteristică este puterea reducătoare a oxidului de carbon. Astfel, la temperatură înaltă reduce mulți oxizi metalici pînă la metal. De exemplu, reduce oxidul de cupru la cupru metalic :



$$CuO + CO = Cu + CO_2$$

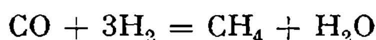
De aceea, dacă printr-un tub de sticlă greu fuzibilă în care se încălzește puternic o cantitate de oxid de cupru, se trece cu viteză foarte mică, un curent de oxid de carbon (fig. 162), rezultă bioxid de carbon (care poate fi identificat prin barbotare în apă de var). Concomitent se observă depunerea de cupru metalic pe peretele interior al tubului.

Pe acțiunea reducătoare a oxidului de carbon se bazează obținerea fontei în furnale.

Oxidul de carbon se combină la cald cu sulful formînd oxisulfura de carbon, COS. Tot așa, prin clorurare directă în prezență de catalizatori se formează oxiclorura de carbon (fosgenul), $COCl_2$, un gaz foarte toxic.

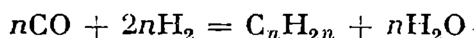
Prin hidrogenare catalitică, oxidul de carbon se transformă în diferite produse, după condițiile reacției.

Astfel, la 200 — 300°C și presiune normală, în prezența catalizatorilor de nichel sau cobalt, rezultă metan :



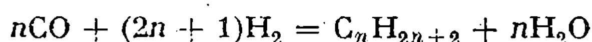
$$CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O$$

La 170 — 200°C, tot la presiune normală, dar cu catalizator de cobalt activat cu oxid de magneziu și bioxid de toriu, rezultă hidrocarburi nesaturate :



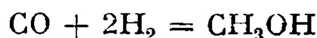
$$nCO + 2nH_2 = C_nH_{2n} + nH_2O$$

La 180 — 200°C, sub presiune de 300 at, în prezență de catalizator de ruteniu activat cu carbonat de potasiu, se obțin hidrocarburi saturate superioare :



$$nCO + (2n + 1)H_2 = C_nH_{2n+2} + nH_2O$$

La 200 — 400°C și sub presiune de 200 — 300 at, în prezență de oxid de zinc activat cu cupru și oxid de aluminiu, se obține alcool metilic :



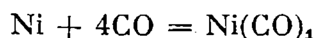
$$CO + 2H_2 = CH_3OH$$

La 200°C și 20 at, în prezență de fier activat cu oxid de aluminiu și carbont de potasiu, se obține un amestec de carbonați sintetici. De exemplu :



$$17CO + 20H_2 = C_6H_{14} + C_6H_{13}OH + 5CO_2 + 6H_2O$$

Cu unele metale, cum sînt : fierul, cobaltul, nichelul, oxidul de carbon se combină la cald formînd *carbonili metalici*. De exemplu, cu nichelul formează tetracarbonilul de nichel :



$$Ni + 4CO = Ni(CO)_4$$

Oxidul de carbon reacționează cu hidroxizii alcalini, la temperaturi înalte sau sub presiune, formînd formiați :



$$CO + NaOH = \underset{\text{formiat de sodiu}}{HCOONa}$$

Această reacție stă la baza obținerii acidului formic la noi în țară la Combinatul chimico-metalurgic Copșa Mică. (Oxidul de carbon se obține din gazul de sinteză rezultat prin oxidarea parțială a gazului metan.)

Oxidul de carbon formează cu clorura de cupru(I) în mediu de acid clorhidric sau de amoniac o combinație de adiție, $CuCl \cdot CO \cdot 2H_2O$, nestabilă. De aceea, pentru a separa oxidul de carbon dintr-un amestec de gaze, acesta este trecut sub presiune printr-o soluție clorhidrică de clorură cuproasă, care reține oxidul de carbon; micșorînd apoi presiunea, combinația de adiție se descompune punînd oxidul de carbon în libertate.

Proprietăți biologice. Oxidul de carbon este foarte toxic; de aceea, toate gazele care conțin oxid de carbon sînt toxice. Toxicitatea lui se datorește afinității mari pentru hemoglobina din sînge : cînd este inspirat formează cu hemoglobina carboxihemoglobina și împiedică astfel formarea oxihemoglobinei. Este suficientă o concentrație de 0,3% CO în aer pentru a scădea posibilitatea absorbției oxigenului de către sînge, producînd în modul acesta sufocare (asfixie). O concentrație de 1% CO în aer provoacă moartea.

În caz de otrăvire cu oxid de carbon, cel otrăvit trebuie scos imediat la aer curat și făcută respirație artificială sau trebuie să i se administreze oxigen, care să deplaseze oxidul de carbon din carboxihemoglobină.

Otrăviri ușoare cu oxid de carbon, manifestate prin dureri de cap, oboseală, amețeală pînă la leșinuri, se pot observa cînd se folosește un fier de călcat umplut cu cărbuni sau cînd arderea cărbunilor în sobă nu este completă.

Întrebuințări. Oxidul de carbon este folosit în industrie, sub formă de gaz de generator, gaz de apă sau gaz mixt, drept combustibil, sau pentru reducerea minereurilor. Importante sînt și întrebuințările lui în sinteze industriale, cînd se obțin benzine de sinteză, alcooli, aldehide etc.; de asemenea, mai folosește la fabricarea fosgenului.

BIOXIDUL DE CARBON, CO_2

Răspîndire în natură. Bioxidul de carbon se găsește liber în atmosferă, însă în cantități mici (0,02—0,04%). În spații închise se poate aglomera în cantități mai mari, din cauza proceselor de ardere și respirație, astfel încît poate stînjeni respirația.

Uneori iese din interiorul pămîntului, formînd „mofete“ (cum sînt cele de la Tușnad sau Covasna). Mai ales din crăpăturile din regiuni vulcanice (ca de exemplu la Neapole — Grota Cîinelui) și în regiuni carbonifere ies mari cantități de bioxid de carbon.

Bioxidul de carbon se găsește în stare combinată sub formă de carbonați: *piatră de var* și *marmură*, $CaCO_3$, *magnezit*, $MgCO_3$, *dolomit*, $MgCO_3 \cdot CaCO_3$, etc. Dizolvat, bioxidul de carbon se găsește în mai toate apele naturale, mai ales în cele gazoase.

Preparare. În *laborator*, bioxidul de carbon se prepară prin tratarea marmurii (carbonatului de calciu) cu acidul clorhidric; rezultă clorură de calciu și acid carbonic, H_2CO_3, care fiind însă foarte nestabil, se descompune imediat în bioxid de carbon și apă:



$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + CO_2 + H_2O$$

În *industrie*, bioxidul de carbon se obține prin arderea completă a cărbunilor, prin fermentare alcoolică, dar mai ales prin calcinarea unor carbonați care se descompun ușor, ca de exemplu piatra de var:



$$CaCO_3 = CaO + CO_2$$

Uneori, bioxidul de carbon este extras din gazele de ardere de la centralele termice înainte de a fi trimise în atmosferă.

Proprietăți fizice. Bioxidul de carbon este un gaz incolor mai greu decît aerul (are densitatea 1,53). Din această cauză el se poate culege în vase ținute cu gura în sus și se poate turna dintr-un vas într-altul prin înlocuirea aerului.

Fiind mai greu decît aerul, bioxidul de carbon se adună în pivnițe, mai ales unde au loc fermentații.

Bioxidul de carbon nu arde și nici nu întreține arderea. De aceea, o lumînare aprinsă se stinge cînd este introdusă într-un vas cu bioxid de carbon. Deoarece bioxidul de carbon nu întreține arderea, nu întreține nici respirația; animalele se sufocă într-o atmosferă de bioxid de carbon. Cînd se coboară în pivnițe adînci, grote, mine etc. trebuie luată o lumînare aprinsă, pentru control.

Bioxidul de carbon se lichefiază ușor, chiar numai sub presiune (56,5 at la 20°C). Lichefiat, se poate transporta în cilindri de oțel (de tipul acelora pentru oxigen). Cînd se deschide ventilul unui cilindru umplut cu bioxid de carbon lichid, acesta iese cu presiune și se evaporă. Din cauza destinderii de la presiunea de aproape 60 at la presiunea normală de 1 at (proces care necesită energie) se produce o răcire puternică; bioxidul de carbon se solidifică într-o masă albă ca zăpada. (Această „zăpadă carbonică“

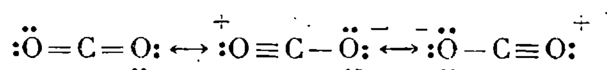
formează o rezervă apreciabilă de frigorii cu care se poate scădeà temperatura multor substanțe.)

Bioxidul de carbon este solubil în apă (la 20°C se dizolvă 88 vol. CO_2 în 100 vol. H_2O). Solubilitatea în apă crește cu presiunea și scade cu ridicarea temperaturii. Soluția apoasă de bioxid de carbon are reacție slab acidă, din cauza disociației acidului carbonic format în urma reacției dintre bioxid de carbon și apă :



$$CO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 \rightleftarrows H^+ + HCO_3^-$$

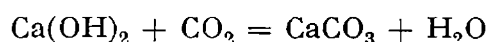
Structura moleculei de bioxid de carbon. Molecula bioxidului de carbon are structura liniară simetrică (nu are moment electric). Deoarece distanța C — O este 1,13Å, deci mai mică decît distanța între un atom de carbon și un atom de oxigen legați prin două covalențe, se atribuie moleculei de bioxid de carbon o structură de rezonanță între structurile :



$$:\ddot{O}=C=\ddot{O}: \longleftrightarrow \overset{+}{:O}\equiv C-\overset{-}{\ddot{O}}: \longleftrightarrow \overset{-}{:\ddot{O}}-C\equiv \overset{+}{O:}$$

Proprietăți chimice. La temperaturi peste 1 000°C, bioxidul de carbon se disociază în oxid de carbon și oxigen, gradul de disociere crescînd cu creșterea temperaturii.

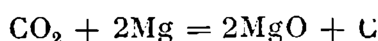
Fiind o anhidridă acidă, bioxidul de carbon reacționează cu oxizi bazici sau baze, formînd carbonați. Astfel, trecut printr-o soluție limpede de apă de var, o tulbură, din cauza formării carbonatului de calciu, insolubil :



$$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3 + H_2O$$

Reacția folosește la identificarea bioxidului de carbon.

Bioxidul de carbon este o combinație stabilă. Numai la temperatură înaltă reacționează cu metale puternic electropozitive, cum sînt potasiul, magneziul, zincul, cărora le cedează oxigen. De aceea, dacă într-o atmosferă de bioxid de carbon se introduce o panglică de magneziu aprinsă, ea continuă să ardă ; se formează oxid de magneziu și carbonul este pus în libertate :



$$CO_2 + 2Mg = 2MgO + C$$

Dacă se trece bioxid de carbon peste cărbune înroșit, el este redus la oxid de carbon, reacția fiind reversibilă.

Concentrații mici de bioxid de carbon nu sînt dăunătoare organismului ; astfel, bioxidul de carbon existent în sînge are acțiune excitantă asupra centrilor respiratorii. În cantități mari însă, bioxidul de carbon produce sufocare.

Întrebuințări. Unele întrebuințări ale bioxidului de carbon se pot confunda cu întrebuințările carbonatului de calciu, deoarece în industrie bioxidul de carbon se obține direct prin descompunerea carbonatului de calciu (de exemplu la prepararea carbonatului de sodiu după procedeul cu amoniac).

Bioxidul de carbon este folosit la fabricarea ureei, la fabricarea acidului salicilic (un acid organic întrebuințat la fabricarea unor medicamente, de exemplu a aspirinei), la fabricarea băuturilor gazoase (sifon, limonade, vinuri spumoase, bere etc.).

Deoarece nu întreține arderea, bioxidul de carbon se întrebuințează la stingerea incendiilor produse mai ales de petrol, păcură, benzină, care nu se pot stinge cu apă (aceste produse fiind ușoare, plutesc pe apă, cu care nu se amestecă, și continuă astfel să ardă; aducînd însă peste ele bioxid de carbon, ele sînt izolate de aer și astfel arderea încetează din lipsă de oxigen).

Pentru stingerea incendiilor, bioxidul de carbon se prepară în momentul întrebuințării, prin acțiunea acidului sulfuric sau clorhidric asupra carbonatului de sodiu, în aparate numite *stingătoare* (*extinctoare*).

Scăderea de temperatură produsă prin evaporarea bioxidului de carbon lichid se folosește și la prepararea „zăpezii carbonice" („gheață uscată"), formă sub care este întrebuințat la instalații frigorifice la conservarea alimentelor.

OXOACIZII CARBONULUI

Cei mai simpli oxoacizi ai carbonului și sărurile lor sînt:

H_2CO_3	— acidul carbonic	$M^I_2CO_3$	— carbonați
$H_2C_2O_4$	— acidul oxalic	$M^I_2C_2O_4$	— oxalați
$HCOOH$	— acidul formic	$HCOOM^I$	— formiați
CH_3COOH	— acidul acetic	CH_3COOM^I	— acetați

După formulele sărurilor neutre ale acestor acizi se observă că acidul formic și acidul acetic sînt monobazici, pe cînd acidul carbonic și acidul oxalic sînt bibazici.

Dintre aceștia, acidul oxalic, acidul formic și acidul acetic sînt studiați în cadrul chimiei organice.

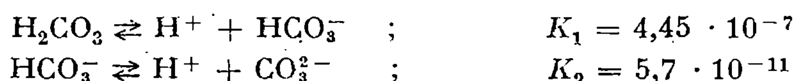
ACIDUL CARBONIC, H_2CO_3

Acidul carbonic se formează prin dizolvarea bioxidului de carbon în apă. Fiind însă foarte nestabil, se descompune în bioxid de carbon și apă (echilibrul reacției este deplasat mult spre stînga), astfel încît în soluție se găsește dizolvată numai o cantitate de acid, care este parțial disociat în ioni:



$$CO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 \rightleftarrows 2H^+ + CO_3^{2-}$$

Acidul carbonic este un acid bibazic slab:



$$H_2CO_3 \rightleftarrows H^+ + HCO_3^- \quad ; \quad K_1 = 4{,}45 \cdot 10^{-7}$$
$$HCO_3^- \rightleftarrows H^+ + CO_3^{2-} \quad ; \quad K_2 = 5{,}7 \cdot 10^{-11}$$

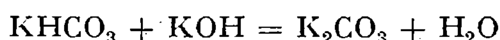
Sărurile acidului carbonic — *carbonații* — sînt substanțe stabile.

Ca orice acid bibazic, acidul carbonic formează două tipuri de carbonați: carbonați neutri, $M_2^ICO_3$, și carbonați acizi, M^IHCO_3, (aceștia din urmă — carbonații de hidrogen și metal — mai sînt cunoscuți sub denumirea veche de *bicarbonați*).

Carbonații alcalini se pot obține prin introducerea unui curent de CO_2 în soluția hidroxidului alcalin respectiv. De exemplu:



$$KOH + CO_2 = KHCO_3$$



$$KHCO_3 + KOH = K_2CO_3 + H_2O$$

Ceilalți carbonați se obțin prin reacții de dublu schimb între carbonații alcalini și o sare solubilă a metalului respectiv.

Carbonații sînt substanțe solide, cristalizate. Cei neutri sînt greu solubili în apă, cu excepția carbonaților alcalini; cei acizi sînt toți solubili în apă, afară de carbonatul acid de sodiu, $NaHCO_3$, care este mai greu solubil.

Soluțiile carbonaților au reacție bazică, din cauza hidrolizei:

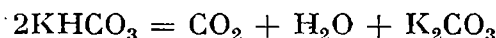


$$M_2^ICO_3 + H_2O \rightleftarrows M^IHCO_3$$



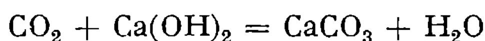
$$M^IHCO_3 + H_2O \rightleftarrows M^IOH + H_2CO_3$$

Prin fierberea soluțiilor, carbonații acizi pierd CO_2 și trec în carbonați neutri:



$$2KHCO_3 = CO_2 + H_2O + K_2CO_3$$

De exemplu, dacă în apă de var se barbotează un curent de bioxid de carbon, pînă la saturare, la început se formează un precipitat alb de carbonat de calciu:



$$CO_2 + Ca(OH)_2 = CaCO_3 + H_2O$$

care, la continuarea barbotării gazului, dispare, deoarece excesul de bioxid de carbon transformă carbonatul neutru de calciu, insolubil, în carbonat acid de calciu, care este solubil:



$$CO_2 + H_2O + CaCO_3 = Ca(HCO_3)_2$$

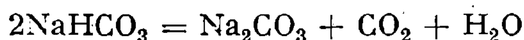
Prin încălzire, carbonații neutri se descompun în oxidul metalului respectiv și bioxid de carbon:



$$MgCO_3 = MgO + CO_2$$

Excepție fac carbonații alcalini, care la încălzire se topesc fără să se descompună.

Carbonații acizi ai metalelor alcaline, prin încălzire, trec în carbonații neutri respectivi:



$$2NaHCO_3 = Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O$$

De aceea, la fierbere, din cauza formării carbonatului neutru de calciu, o soluție limpede de carbonat de calciu se tulbură:



$$Ca(HCO_3)_2 = CaCO_3 + CO_2 + H_2O$$

Carbonații, chiar dacă sînt insolubili, reacționează cu acizii și se dezvoltă bioxid de carbon. Se reamintește reacția între carbonatul de calciu și acidul clorhidric :

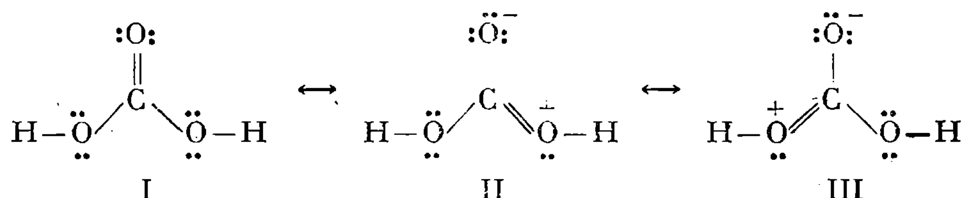


$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + CO_2 + H_2O$$

(care este reacția de recunoaștere a carbonaților).

Dintre carbonați, mai importanți sînt carbonații de calciu, sodiu, potasiu.

Structura moleculei de acid carbonic. Acidul carbonic are o structură intermediară între structurile :



Această rezonanță, uneori inhibată în cazul acidului, este completă în cazul ionului carbonat. Acesta are o structură plană, cu unghiurile între legăturile C—O de 120° și toate cele trei distanțe C—O egale cu 1,30 Å.

COMBINAȚIILE CARBONULUI CU SULFUL, AZOTUL ȘI CU METALELE

SULFURA DE CARBON, CS_2

Sulfura de carbon se obține prin trecerea vaporilor de sulf peste cărbune înroșit :

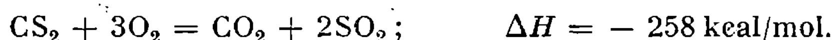


$$C + 2S \rightleftarrows CS_2; \qquad \Delta H = +22 \text{ kcal/mol.}$$

În *industrie* se prepară în cuptoare electrice, vaporii de sulfură de carbon fiind condensați prin răcire.

Molecula sulfurii de carbon este liniară, distanța C—S fiind de 1,55 Å. Are o structură de rezonanță de același tip ca și bioxidul de carbon.

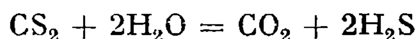
În stare pură, sulfura de carbon este un lichid incolor cu miros aromat ; de obicei are însă miros neplăcut de varză stricată, datorită impurităților pe care le conține. Are densitatea 1,26. Sulfura de carbon este foarte volatilă (punctul de fierbere este 46,2°C), iar vaporii ei sînt ușor inflamabili. Arde cu flacără albastră, formînd un amestec de bioxid de sulf și bioxid de carbon :



$$CS_2 + 3O_2 = CO_2 + 2SO_2; \qquad \Delta H = -258 \text{ kcal/mol.}$$

Temperatura de aprindere a sulfurii de carbon în aer este de 236°C. (Cenușa fierbinte a unei țigarete aprinse poate aprinde vaporii de sulfură de carbon.) Un amestec de vapori de sulfură de carbon și aer poate exploda ușor.

Sulfura de carbon se descompune la lumină, de unde provine culoarea gălbuie pe care o are în mod obişnuit. Apa o hidrolizează la temperatură peste 400°C :



$$CS_2 + 2H_2O = CO_2 + 2H_2S$$

Oxidanţii puternici o descompun cu separare de sulf.

Sulfura de carbon este puţin solubilă în apă ; este însă miscibilă cu alcool, eter şi cloroform. Fiind un bun dizolvant pentru iod, fosfor, sulf, uleiuri, grăsimi, răşini, cauciuc etc., sulfura de carbon este întrebuinţată în tehnică pentru a extrage grăsimile din substanţele pe care le conţin : uleiuri din plante, esenţe din flori, grăsimi din lînă (lanolina) etc., cît şi pentru dizolvarea cauciucului, răşinilor etc.

Cantităţi mari de sulfură de carbon se folosesc la fabricarea viscozei şi ca insecticid în agricultură. Ea mai serveşte ca materie primă în chimia organică, pentru prepararea unor combinaţii, cum este de exemplu tetraclorura de carbon, CCl_4, un dizolvant tot aşa de bun ca şi sulfura de carbon, dar care nu este inflamabil.

Mînuirea sulfurii de carbon trebuie făcută cu atenţie, deoarece este inflamabilă şi toxică.

COMBINAŢII CIANICE

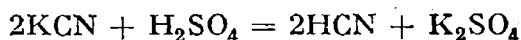
Prin combinaţii cianice se înţeleg acele substanţe care conţin în moleculă radicalul monovalent —CN. După cum radicalul amoniu, $—NH_4$, prin proprietăţile sale, se apropie de ionii metalelor alcaline, tot aşa radicalul cian, —CN, se apropie de halogeni.

Radicalul —CN nu există în stare liberă ; dacă ionul CN^- pierde sarcina electrică, atunci se combină cu alt ion (care a pierdut şi el sarcina electrică), formînd dicianul, $(CN)_2$, un gaz incolor, toxic, numit de obicei *cian*.

Cea mai importantă combinaţie cianică este acidul cianhidric, HCN, şi sărurile sale, cianurile,.

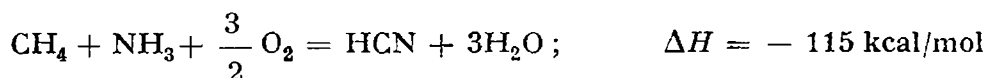
Acidul cianhidric, HCN, numit şi *acid prusic*, se găseşte în plante, fie în stare liberă, fie combinat. De exemplu, amigdalina, substanţă care se găseşte în sîmburii de migdale, prune etc., este un compus al acidului cianhidric. Gazele de cocserie conţin cantităţi mici de acid cianhidric.

Acidul cianhidric se prepară prin acţiunea acidului sulfuric asupra cianurii de potasiu :



$$2KCN + H_2SO_4 = 2HCN + K_2SO_4$$

În *industrie* se obţine trecînd un amestec de amoniac (sau chiar azot) şi metan, la 1 000°C, peste un catalizator de platină :



$$CH_4 + NH_3 + \frac{3}{2}O_2 = HCN + 3H_2O; \qquad \Delta H = -115 \text{ kcal/mol}$$

Acidul cianhidric este un lichid incolor, care fierbe la 26,5°C și are un miros intens de migdale amare. Este miscibil cu apa în orice proporții, la fel cu eterul și alcoolul.

Molecula acidului cianhidric este liniară, distanța C—N fiind de 1,15Å, iar distanța C—H, de 1,06 Å.

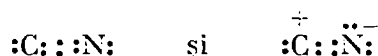
Este un acid slab; de aceea, sărurile sale hidrolizează.

Acidul cianhidric este foarte toxic; 50 mg omoară un om în cîteva secunde.

Acidul cianhidric este întrebuințat la prepararea cianurilor alcaline sau a altor combinații cianice, cum și în sinteze din chimia organică Importantă este folosirea lui la sinteza acrilonitrilului, monomer pentru rășina sintetică poliacrilonitril. Se mai întrebuințează ca antidăunător Cianurile alcaline se folosesc la extragerea aurului și a argintului prin metoda cianurării. Unele cianuri sînt folosite în galvanotehnică. Întrebuințările acidului cianhidric cît și a sărurilor sale se fac cu deosebită atenție din cauza extremei lor toxicități.

Cianuri Sărurile acidului cianhidric, *cianurile*, au compoziție corespunzătoare formulei $M^{I}CN$. Cianurile sînt clasificate în cianuri ionice, cianuri covalente, cianuri complexe și derivații metalici ai acestor complecși.

Cianurile ionice sînt formate din metale cu caracter electropozitiv pronunțat, cum sînt metalele alcaline (cu excepția litiului) și metalele alcalino-pămîntoase. În ionul de cianură, CN^-, distanța C—N este de 1,05 Å legătura avînd 57% caracter ionic. Structura acestui ion presupune rezonanța între formele:



Cianurile metalelor alcaline sînt ușor solubile în apă; din cauza hidrolizei, soluțiile apoase au o reacție puternică bazică și miros de acid cianhidric.

Cianurile covalente sînt formate de metalele cu caracter electropozitiv mai puțin pronunțat, ca de exemplu argintul, cum și de metalele bivalente cupru, nichel, platină, paladiu. Cianura de argint, AgCN, rezultă sub formă de precipitat alb brînzos la tratarea unei sări de argint cu o cianură:

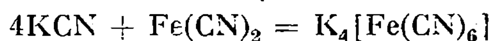


$$Ag^+ + CN^- = AgCN$$

Studii cu raze X au arătat că acest compus are o structură de lanț format din grupe alternative de Ag și CN, (—Ag—C≡N—Ag—).

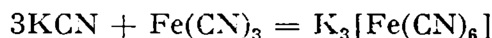
Cianurile complexe sînt formate, în special, de metalele de tranziție. Ele se caracterizează prin deosebită stabilitate și au proprietăți diferite de cele ale cationilor de la care derivă. În asemenea complecși, metalele prezente sînt bi-, tetra-, hexa- și octo-coordinate. Astfel, Ni în complexul $[Ni(CN)_4]^{2-}$ este tetracoordinat; Fe în $[Fe(CN)_6]^{3-}$ este hexacoordinat.

Cianuri complexe mai cunoscute sînt: *hexacianoferatul(II) de potasiu*, $K_4[Fe(CN)_6]$, numit înainte *ferocianură de potasiu*, care rezultă din cianură de fier(II):



$$4KCN + Fe(CN)_2 = K_4[Fe(CN)_6]$$

cum şi *hexacianoferatul (III) de potasiu*, $K_3[Fe(CN)_6]$, cunoscut ca *fericianura de potasiu*, care derivă din cianura de fier[III) :



$$3KCN + Fe(CN)_3 = K_3[Fe(CN)_6]$$

Sărurile de metale alcaline şi alcalino-pămîntoase ale cianurilor complexe sînt solubile în apă ; cele ale ionilor metalelor de tranziţie şi de Cu(II) formează însă precipitate gelatinoase, insolubile.

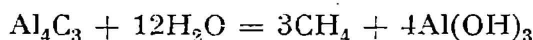
CARBURI

Prin carburi se înţeleg combinaţiile carbonului cu un alt element. Deoarece compuşii carbonului cu elemente mai electronegative, ca de exemplu halogenii, oxigenul, sulful sînt consideraţi însă de preferinţă halogenuri, respectiv oxizi, sulfuri, se consideră drept carburi adevărate compuşii carbonului cu elemente mai electropozitive.

Pe baza tipului de legătură prezent în moleculă, carburile se clasifică în ionice, covalente şi interstiţiale.

Carburile ionice sau **saline** sînt formate de metalele din grupele I, II, şi III. Aceşti compuşi se prezintă sub formă de cristale transparente ; în stare solidă nu conduc curent electric. Tratate cu apă sau cu acizi formează hidrocarburi datorită hidrolizei ionilor negativi.

1. Carburi care la hidroliză dau metan, CH_4, (metanuri) sînt carbura de berilin, Be_2C, şi carbura de aluminiu, Al_4C_3 :

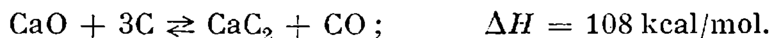


$$Al_4C_3 + 12H_2O = 3CH_4 + 4Al(OH)_3$$

2. Carburi care la hidroliză dau acetilenă, C_2H_2 (acetiluri) sînt carburile unor metale din grupele I, II şi III. Ele sînt de tipul M_2C_2 şi MC_2. De exemplu, Na_2C_2, CaC_2, Cu_2C_2, Ag_2C_2.

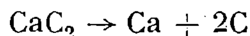
Dintre acestea cea mai importantă este carbura de calciu.

Carbura de calciu, CaC_2 numită şi *carbid*, se fabrică din var şi cărbune, la circa 2 000°C :



$$CaO + 3C \rightleftarrows CaC_2 + CO ; \qquad \Delta H = 108 \text{ kcal/mol.}$$

Temperaturi mai joase favorizează reacţia în sens contrar ; temperaturi peste 2 500°C sînt nefavorabile, deoarece carbura se descompune :

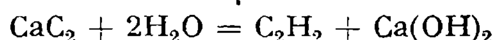


$$CaC_2 \rightarrow Ca + 2C$$

Fabricaţia se realizează în cuptoare prevăzute cu electrozi de grafit (fig. 163) prin care trece un curent electric de intensitate pînă la 100 000 A. Gazele ieşite din cuptor, care conţin oxidul de carbon, sînt captate şi folosite drept combustibil pentru uscarea materiilor prime.

Carbura de calciu pură se prezintă sub formă de cristale aciculare albe.

Deoarece carbidul tehnic conţine impurităţi, acetilena care se degajă prin acţiunea apei asupra carbidului :



$$CaC_2 + 2H_2O = C_2H_2 + Ca(OH)_2$$

nu este niciodată pură, ci conține printre impurități și hidrogen fosforat, care îi imprimă mirosul neplăcut și poate provoca explozii în instalațiile cu acetilenă.

În țara noastră, carbura de calciu se fabrică la Combinatul chimic din Tîrnăveni.

Carbidul este un produs industrial foarte important. În afară de întrebuințarea lui curentă pentru prepararea acetilenei, mai folosește la fabricarea cianamidei de calciu (și de potasiu) și uneori, ca reducător în metalurgie.

Cianamida de calciu, $CaCN_2$, se obține prin acțiunea azotului asupra carburii de calciu, la 1 100°C :

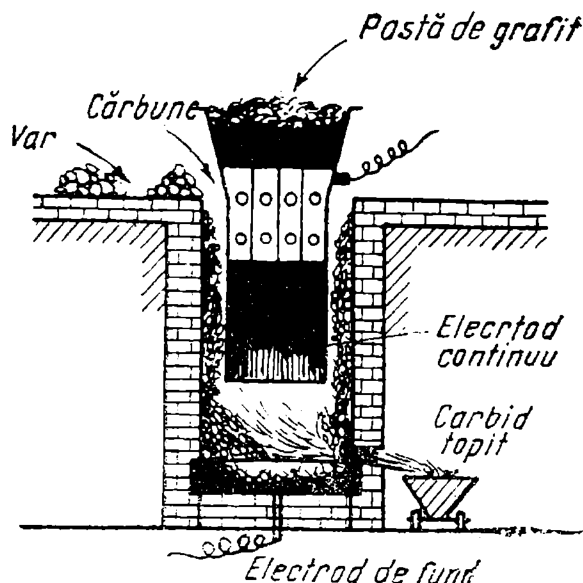


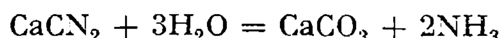
Fig. 163. Cuptor electric pentru fabricarea carbidului.



$$CaC_2 + N_2 = CaCN_2 + C \qquad \Delta H = -\ 72\ \text{kcal/mol}\ .$$

În stare pură este o masă albă ; de obicei are însă o culoare neagră-cenușie.

La temperatură înaltă este descompusă de vaporii de apă :



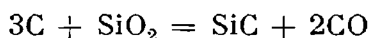
$$CaCN_2 + 3H_2O = CaCO_3 + 2NH_3$$

Aceeași descompunere cu produse finale amoniac și carbonat de calciu, se produce în pămînt, la temperatura obișnuită, sub acțiunea unor bacterii din sol ; de aceea, cianamida de calciu este folosită drept îngrășămînt.

3. Carburi care la hidroliză dau un amestec de hidrocarburi nesaturate sînt carburile de toriu, de uraniu și de unele lantanide.

Carburile covalente reprezentative sînt formate de siliciu și de bor.

Carbura de siliciu, SiC, numită și *carborund*, se prepară industrial prin încălzirea în cuptor electric, la circa 2 000°C, a unui amestec de cărbune (cocs) și bioxid de siliciu :



$$3C + SiO_2 = SiC + 2CO$$

Carbura de siliciu are densitatea 3,2. Este bună conducătoare de căldură, asemănîndu-se prin aceasta cu grafitul ; prin duritatea ei mare se aseamănă însă mai mult cu diamantul.

Carbura de siliciu pură este incoloră ; de obicei este însă neagră, din cauza carbonului cu care este amestecată. Este foarte stabilă față de agenții chimici, chiar față de acizii oxidanți. Este atacată numai prin topire cu hidroxizi alcalini în prezența unui oxidant, deosebindu-se prin aceasta de diamant, de care se poate separa în acest mod.

În rețeaua cristalină a carburii de siliciu, atomii de carbon și de siliciu sînt așezați alternativ, fiecare fiind înconjurat tetraedric de ceilalți atomi. La ruptura structurii trebuie să se rupă deci un mare număr de legături.

Așa se explică temperatura de descompunere înaltă (peste 2 200°C), inerția chimică, cum și duritatea foarte mare (9,15) a acestei carburi.

Din cauza durității ei mari se întrebuințează la prepararea prafului și pastei de șlefuit, a diferitelor obiecte dure, la tăiatul sticlei și a porțelanului (în locul diamantului); în electrotehnică, ca rezistențe pentru cuptoare electrice (*silită*) etc. Din carbură de siliciu se pot fabrica creuzete de laborator rezistente la temperatură înaltă și agenți chimici.

Carburi interstițiale sînt formate de metale de tranziție din grupele IV, V și VI. Ele sînt de tipul MC (unde M = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W) și de tipul M_2C (unde M = V, Mo, W), atomii de carbon ocupînd poziții interstițiale în rețelele cristaline ale metalelor, fără a le produce o deformare substanțială. Acești compuși se caracterizează prin opacitate, luciu metalic și conductibilitate electrică mare; au duritate mare, puncte de topire înalte și inerție chimică. Cele de tip MC au rețea cubică compactă, pe cînd cele de tip M_2C au rețea hexagonal compactă.

Metalele de tranziție Mn, Fe, Co, Ni dau carburi de tipul M_3C (cromul formează Cr_3C_2), care, deși formal sînt similare carburilor interstițiale, se deosebesc de acestea prin faptul că reacționează cu apa sau cu acizi diluați dînd hidrocarburi. Din această categorie face parte carbura de fier, Fe_3C, *cementita*, care are deosebită însemnătate în metalurgia fierului (v. „Fierul").

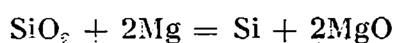
SILICIUL, Si

Răspîndire în natură. Siliciul nu se găsește în stare liberă în natură; în schimb, sub formă de combinații, este cel mai răspîndit element după oxigen: circa 25% din scoarța pămîntului este constituită din siliciu. Compușii cei mai răspîndiți ai siliciului sînt bioxidul de siliciu și silicații.

În lumea minerală, siliciul este elementul caracteristic, după cum carbonul este elementul caracteristic în cea organică; el se găsește și în regnul organic, în anumite plante, cum sînt cerealele, în penele păsărilor, cărora le conferă tărie, în scheletul multor animale marine (diatomee și infuzorii). După moartea acestor animale marine, scheletele lor s-au depus pe fundul mărilor formînd prin sedimentare *kiselgurul*, adică pămîntul de infuzorii.

Preparare. Siliciul se obține prin reducerea bioxidului de siliciu sau a halogenurilor de siliciu. Ca reducător pentru bioxid de siliciu nu se poate folosi cărbunele, deoarece ar forma carbura de siliciu.

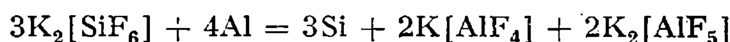
Reducerea cu magneziu a bioxidului de siliciu dă un siliciu sub forma unei pulberi brune, considerată în trecut siliciu amorf:



$$SiO_2 + 2Mg = Si + 2MgO$$

Reacția este puternic exotermă. Trebuie evitat un exces de magneziu, deoarece altfel se formează siliciură de magneziu, Mg_2Si.

Reducerea cu aluminiu a bioxidului de siliciu (în condiții anumite) dă un siliciu cristalizat. De asemenea se obține siliciu pur, cristalizat, reducînd fluorosilicatul de potasiu cu aluminiu :



$$3K_2[SiF_6] + 4Al = 3Si + 2K[AlF_4] + 2K_2[AlF_5]$$

Reducerea cu cărbune a bioxidului de siliciu în prezența fierului, în cuptor electric, dă un aliaj de siliciu cu fier (cunoscut sub numele de *ferosiliciu*). Siliciul folosit în tehnică drept siliciu metalic este un ferosiliciu cu 2—5 % fier. Se prepară ferosiliciu și cu circa 25% fier.

Proprietăți. Siliciul se prezintă fie cristalizat în octaedre cenușii cu luciu metalic și aspect grafitic, fie sub formă de pulbere brună-cenușie.

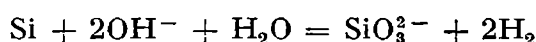
Studiile cu raze X au arătat însă că toate formele sub care se prezintă siliciul și care au fost considerate ca modificații diferite, au la bază aceeași rețea cristalină, avînd numai mărimi diferite de cristale. Rețeaua cristalină a siliciului este similară rețelei diamantului. Distanța Si—Si este de 2,34 Å.

Siliciul are duritatea 7, astfel încît poate zgîria sticla ; este însă foarte casant, așa încît poate fi pulverizat. Conductibilitatea lui electrică crește cu temperatura.

Reactivitatea siliciului diferă după mărimea cristalelor sale. Siliciul cristalizat în cristale mari este foarte puțin reactiv ; nu reacționează nici măcar cu acidul fluorhidric. Abia la temperaturi foarte înalte se combină cu oxigenul. Cu unele metale formează aliaje. Uneori rezultă combinații între siliciu și metale, *siliciuri* (ca de exemplu, siliciura de magneziu) ; alteori siliciul se dizolvă în metalul topit, separîndu-se însă la răcire.

Cînd se prezintă ca o pulbere brună-cenușie foarte ușoară, siliciul este mult mai reactiv ; este atacat de acidul fluorhidric și de halogeni.

Sub orice mărime de cristale s-ar prezenta, siliciul reacționează cu ușurință cu hidroxizi alcalini, din cauza tendinței de a trece în ioni de silicați :



$$Si + 2OH^- + H_2O = SiO_3^{2-} + 2H_2$$

Această reacție se produce chiar cu concentrații mici de hidroxid.

Întrebuințări. Siliciul pur se folosește din ce în ce mai mult pentru *semiconductoare*, necesare confecționării tranzistoarelor.

Siliciul tehnic este folosit ca dezoxidant pentru aliajele cu cupru. Întrebuințări au însă aliajele de siliciu, îndeosebi ferosiliciul (ce conține peste 25% Si) utilizat în metalurgia fontei și oțelului. (Prin căldura dezvoltată la ardere reduce oxidul de fier format prin injectarea aerului în convertizor. Siliciul are și proprietatea de a micșora solubilitatea carbonului în fier topit, favorizînd separarea lui sub formă de grafit). Aliaje de fier cu siliciu sînt folosite în construcția unor aparate chimice antiacide.

COMBINAȚIILE SILICIULUI

Siliciul, ca și carbonul, în combinațiile sale este tetracovalent. El poate forma și combinații coordinative în care este hexacovalent.

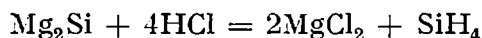
Mai mult decît cu orice alt element, siliciul se combină cu oxigenul, din care cauză bioxidul de siliciu și silicații care derivă de la acesta sînt cele mai răspîndite și mai importante combinații ale siliciului.

Siliciul se poate combina și cu hidrogenul, însă afinitatea lui pentru hidrogen este cu mult mai slabă decît în cazul carbonului.

Atomii de siliciu au proprietatea să se lege între ei, însă în timp ce la carbon, posibilitatea de a forma lanțuri este aproape nelimitată, la siliciu, ea scade chiar de la doi atomi de siliciu în moleculă; aceste combinații ale siliciului sînt nestabile. În schimb sînt stabile combinațiile în care atomii de siliciu sînt legați între ei prin intermediul unor punți de oxigen.

COMBINAȚIILE SILICIULUI CU HIDROGENUL

Silani. Combinațiile siliciului cu hidrogenul sînt interesante prin analogia lor cu combinațiile carbonului cu hidrogenul. Aceste combinații, numite *silani*, se obțin prin descompunerea siliciurii de magneziu cu acid clorhidric:



$$Mg_2Si + 4HCl = 2MgCl_2 + SiH_4$$

În realitate, în timpul reacției se formează nu numai monosilanul, SiH_4, ci un amestec de mai mulți silani, dintre care se cunosc primii șase termeni (monosilanul, SiH_4, disilanul, Si_2H_6, trisilanul, Si_3H_8 etc.) Separarea lor se face prin distilare fracționată în aparatură specială, în absența aerului. Primii doi termeni sînt gaze; restul sînt lichide. Silanii sînt foarte nestabili.

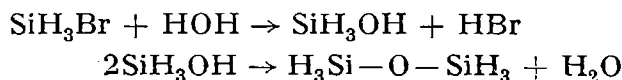
În ceea ce privește formulele lor moleculare și structurale, silanii se aseamănă cu hidrocarburile saturate.

În contact cu aerul, silanii se aprind, reacția fiind foarte energică. Silanii sînt agenți reducători foarte puternici; astfel reduc $KMnO_4$ la MnO_2, sărurile de Fe(III) la săruri de Fe(II). Cu halogenii reacționează energic la temperatura camerei; la temperatură mai înaltă și în prezența unei halogenuri de aluminiu drept catalizator, reacția se produce însă moderat, atomii de hidrogen putînd fi progresiv înlocuiți cu atomi de halogen.

Silanii sînt toxici.

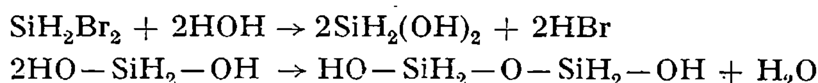
Derivații silanilor. De la silani derivă diferiți compuși rezultați prin înlocuirea atomilor de hidrogen cu alți atomi sau radicali organici. Astfel, se cunosc derivați halogenați ai silanilor, ca de exemplu de tipul SiHX (analogi cloroformului, $CHCl_3$). Atomii de halogeni din derivații halogenați sînt reactivi față de apă; ei pot fi înlocuiți prin grupe OH. Compușii respectivi (*silanolii*) sînt însă nestabili; se elimină apă între două molecule

şi rezultă compuşi în care atomii de carbon sînt uniţi prin intermediul unui atom de oxigen (*siloxani*). De exemplu :



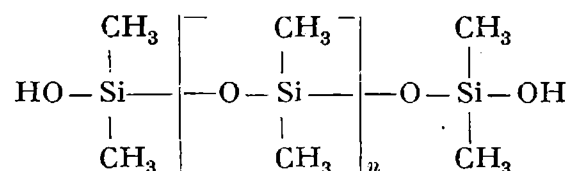
$$SiH_3Br + HOH \rightarrow SiH_3OH + HBr$$
$$2SiH_3OH \rightarrow H_3Si-O-SiH_3 + H_2O$$

sau :



$$SiH_2Br_2 + 2HOH \rightarrow 2SiH_2(OH)_2 + 2HBr$$
$$2HO-SiH_2-OH \rightarrow HO-SiH_2-O-SiH_2-OH + H_2O$$

În mod similar, prin hidroliza unor derivaţi ai silanilor în care atomii de hidrogen sînt înlocuiţi cu atomi de halogeni şi cu radicali organici alchili (de exemplu metil, $-CH_3$), rezultă o varietate de derivaţi cu atomii de siliciu uniţi prin intermediul atomilor de oxigen. Asemenea substanţe policondensate, care conţin grupe SiR_2O (în care R reprezintă un radical organic alchil) legate fie în catene, fie în cicluri se numesc *siliconi*. Cei mai simpli siliconi sînt metil-siliconii :



Siliconii cu un grad mic de condensare, — pînă la 10 atomi de siliciu — sînt lichide cu viscozitate mică şi transparente. Siliconii cu grad mai mare de condensare, care conţin catene mai lungi, liniare sau ramificate, sînt vîscoşi sau cu consistenţă de pastă ; se folosesc drept lubrifianţi, mai ales pentru temperaturi joase, deoarece viscozitatea lor nu variază mult cu temperatura (*ulei de siliconi*). Siliconii cu un grad şi mai mare de condensare sînt produse cu aspect de cauciuc (*cauciuc de siliconi*) ; se folosesc ca dielectrici sau ca înlocuitori de cauciuc pentru variaţii mari de temperaturi (de la -55 pînă la $+300°C$).

În condiţii adecvate de lucru se obţin siliconi în care grupele SiR_2O sînt unite în reţele tridimensionale, ca şi la silicaţi. Asemenea produse au aspect răşinos şi sînt folosite ca izolatori electrici (*răşini de siliconi*).

Datorită proprietăţilor lor interesante, siliconii s-au introdus mult în tehnică ; ei se mai folosesc şi pentru a conferi ţesăturilor, materialelor de construcţii, hîrtiei etc. proprietăţi ignifuge şi impermeabile.

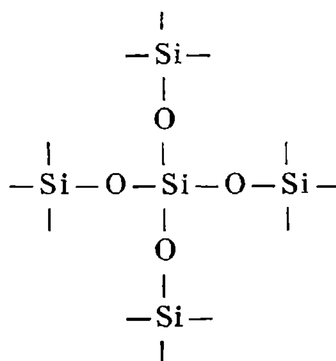
COMBINAŢIILE SILICIULUI CU OXIGENUL

Siliciul formează cu oxigenul două combinaţii : monoxidul de siliciu, SiO, şi bioxidul de siliciu, SiO_2.

BIOXIDUL DE SILICIU, SiO_2

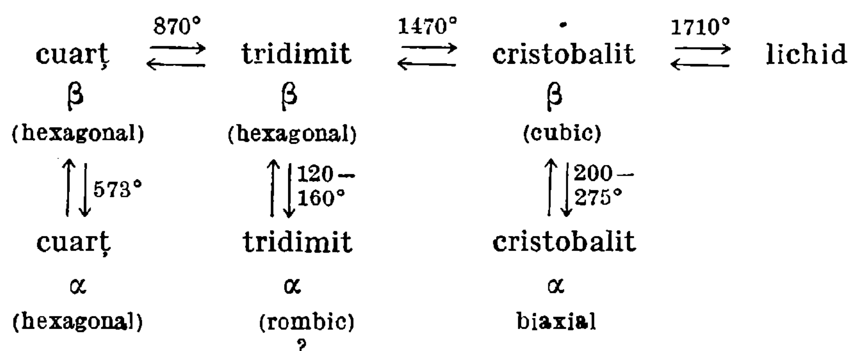
Numele de bioxid de siliciu dat combinaţiei siliciului cu oxigenul, deşi uzual folosit, este oarecum nepotrivit, deoarece implică existenţa unor molecule SiO_2. În toate formele în care apare însă acest compus,

fiecare atom de siliciu este înconjurat tetraedric de patru atomi de oxigen, fiecare atom de oxigen participînd și la un tetraedru vecin :



În modul acesta rezultă o moleculă uriașă în care fiecare atom de oxigen este legat de doi atomi de siliciu. Ca urmare, compoziția stoechiometrică medie a compusului este SiO_2.

Bioxidul de siliciu există în trei forme cristaline diferite, fiecare prezentînd o modificație de temperatură înaltă (β) și o modificație de temperatură joasă (α) :



Cristobalitul are structura diamantului, atomul de siliciu fiind în locul atomului de carbon; în cuarț și tridimit, dispoziția este elicoidală, așa încît se formează izomeri optici [1]).

Transformarea reciprocă a cuarțului, tridimitului și cristobalitului reprezintă modificări în așezarea particulelor componente, ceea ce necesită ruperea și refacerea unor legături. Asemenea transformări necesită deci energii foarte mari și ele se produc foarte lent. Ca o consecință, toate cele trei forme polimorfe ale bioxidului de siliciu se găsesc în natură, cuarțul α fiind cel mai stabil la temperatură obișnuită. Celelalte forme sînt metastabile. Transformările reciproce între formele α și β ale fiecărui tip structural se produc fără ruperea legăturilor și deci repede și la temperaturi relativ scăzute.

Răspîndire în natură. Bioxidul de siliciu (*silicea*) este foarte răspîndit în natură, atît sub formă cristalizată, cît și amorfă.

---

[1]) Izomeria optică este o formă de izomerie în care izomerii sînt identici în compoziție, constituție, masă moleculară, proprietăți chimice și majoritatea proprietăților fizice, deosebindu-se numai după modul în care deviază razele luminii polarizate. Dacă planul de vibrații este rotit la dreapta, substanța se consideră *dextrogiră*, iar cînd este rotit la stînga, substanța se consideră *levogiră*; dacă planul de vibrații nu este afectat, substanța se consideră *inactivă*.

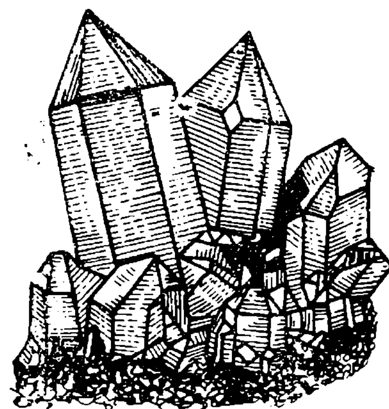


Fig. 164. Cristal de stîncă.

Cristalizat, bioxidul de siliciu este cel mai răspîndit sub formă de cuarț. *Cuarțul* (numit și *cristal de stîncă*) este un bioxid de siliciu transparent (fig. 164), care se găsește în natură ca atare sau în compoziția unor roci : granit, porfir, micașist, gneis etc.

Cuarțul există în cele două forme : *levogir* și *dextrogir*. El prezintă fenomenul de dublă refracție. Duritatea lui este 7.

Cuarțul este străbătut de razele ultraviolete (spre deosebire de sticlă, care nu lasă să treacă aceste raze). Din această cauză este folosit la fabricarea tuburilor în lămpile cu mercur pentru raze ultraviolete. Pentru proprietățile sale optice, cuarțul mai este folosit la confecționarea diferitelor instrumente optice, a unor lentile speciale pentru ochelari etc.

Datorită proprietăților lui piezoelectrice [1], cuarțul este folosit la diverse instrumente electrice.

Prin încălzire peste 1 600°C cuarțul începe să se înmoaie, transformîndu-se într-o pastă care la răcire devine amorfă ca și sticla (*sticla de cuarț*). Această proprietate permite cuarțului să fie prelucrat, ca și sticla, prin turnare și suflare.

Datorită proprietății sale de a avea un coeficient de dilatare foarte mic, cuarțul se întrebuințează la ustensile de laborator : creuzete, pahare, tuburi, aparate optice etc.

Sub formă de nisip, cuarțul se folosește la prepararea mortarului de var, a cimentului, în industria sticlei și a porțelanurilor ; apoi, ca materie primă pentru carborund, ferosiliciu, silicat de sodiu (sticla solubilă) etc.

Bioxidul de siliciu cristalizat poate fi colorat cînd conține diferiți oxizi metalici. Varietăți de bioxid de siliciu colorat (folosite ca pietre semiprețioase) sînt : *ametistul*, de culoare albastră-violetă ; *citrinul*, de culoare galbenă ; *cuarțul fumuriu*, brun ; *morionul*, negru ca smoala ; *aventurina* conține foițe de mică, astfel încît sclipește etc.

Bioxidul de siliciu *amorf* este o pulbere albă care se obține prin deshidratarea gelurilor de silice. În natură există o varietate de bioxid de siliciu hidratat formată din resturi de schelete de diatomee (infuzorii), de unde numele de *pămînt de infuzorii* sau *kiselgur*. Acesta se prezintă sub formă de pulbere albă-cenușie sau brună și are o mare putere de absorbție. Kiselgurul este folosit ca material izolant termic și izolant acustic, ca adaos la fabricarea săpunului și a hîrtiei de împachetat. Din cauza porozității lui mari, kiselgurul se întrebuințează ca material filtrant și la fabricarea dinamitei (cînd se impregnează cu nitroglicerină), la fabricarea pietrei ponce sintetice etc. În industria ceramică este folosit, în amestec cu caolinul, la fabricarea faianței.

---

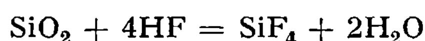
[1]) Piezoelectricitate inseamnă dezvoltare de electricitate prin compresiunea lamelor de cuarț.

Tripoli sau *pămînțelul* este înrudit cu kiselgurul. Se folosește la polizarea și șlefuirea metalelor, a pietrelor, ca adaos de umplutură în compoziția unor săpunuri, a cauciucului etc.

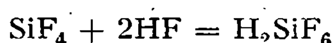
Opalul este o varietate de gel de bioxid de siliciu diferit hidratat. Prin încălzire pierde apa pe care o conține; de aceea, dacă se încălzesc bucățele de opal într-o eprubetă, se aud trosnituri, iar pe pereții eprubetei se depun picături de apă.

Calcedonia este o varietate de bioxid de siliciu, care a pierdut apa de cristalizare; ea poate avea culori diferite din cauza impurităților pe care le conține: *agatul* este o varietate de calcedonie formată din zone concentrice diferit colorate; *onixul* are straturi alternative albe și negre; *jaspul* este colorat galben pînă la roșu-brun din cauza compușilor de fier; *cremenea* sau *silexul*, o varietate de calcedonie care a fost folosită ca piatră de amnar încă din timpurile preistorice, este uneori colorată în negru din cauza cărbunelui conținut. Se folosește la mori cu bile și în ceramică.

Proprietăți. Bioxidul de siliciu se comportă ca anhidrida acizilor silicici. El nu reacționează însă direct cu apa, în care este insolubil. Dintre acizi este atacat numai de acidul fluorhidric, cu care formează întîi tetrafluorura de siliciu, SiF_4, și, mai departe, acidul hexafluorosilicic, H_2SiF_6:

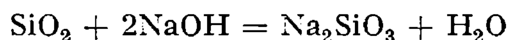


$$SiO_2 + 4HF = SiF_4 + 2H_2O$$



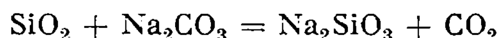
$$SiF_4 + 2HF = H_2SiF_6$$

Bioxidul de siliciu reacționează cu hidroxizii alcalini; se formează un silicat alcalin (respectiv un metasilicat alcalin):



$$SiO_2 + 2NaOH = Na_2SiO_3 + H_2O$$

Fiind nevolatil, bioxidul de siliciu înlocuiește anhidridele volatile din sărurile lor. Astfel, prin topire cu carbonat de sodiu se obține silicat de sodiu și bioxid de carbon:



$$SiO_2 + Na_2CO_3 = Na_2SiO_3 + CO_2$$

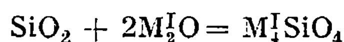
Prin topire cu cărbune, bioxidul de siliciu este redus și rezultă carbura de siliciu, SiC.

SILICAȚII

Compoziția silicaților. Silicații rezultă prin topirea bioxidului de siliciu cu oxizi bazici (sau cu săruri ale unor acizi volatili), la cald. După proporțiile în care au loc aceste combinații, se cunosc un număr mare de silicați. Cei mai simpli sînt *metasilicații*, $M_2^ISiO_3$, și *ortosilicații*, $M_4^ISiO_4$; ei conțin un mol SiO_2 față de un mol, respectiv, doi, de oxid bazic, M_2^IO:



$$SiO_2 + M_2^IO = M_2^ISiO_3$$



$$SiO_2 + 2M_2^IO = M_4^ISiO_4$$

Silicații care conțin la un mol M_2^IO doi sau mai mulți moli SiO_2 se numesc *disilicați*, *trisilicați* etc. (*polisilicați* $M_2^IO \cdot nSiO_2$).

Pentru simplificarea formulelor, compoziția acestor silicați se reprezintă deseori (în mineralogie și în chimia silicaților) sub forma unei combinații de bioxid de siliciu cu oxizi bazici. De exemplu, silicatul de sodiu, Na_2SiO_3, se poate scrie $Na_2O.SiO_2$; nefelinul, $Na[AlSiO_4]$, se scrie $Na_2O.Al_2O_3.2SiO_2$ etc. Dacă silicatul conține și apă de cristalizare, acesta se notează în mod obișnuit. Astfel, formula argilei este :$Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O$.

Deși după compoziția lor, silicații derivă de la diferiți acizi silicici, nu se cunosc decît un număr limitat de asemenea acizi liberi. Astfel, în anumite condiții, în soluții apoase poate exista acidul ortosilicic, H_4SiO_4, dar în concentrație mică; el este foarte nestabil și trece de cele mai multe ori în compuși polimerizați, solizi, insolubili în apă. Asemenea compuși sînt considerați ca rezultați prin condensarea produsă de eliminarea unei molecule de apă între cîte două molecule de acid silicic, ceea ce duce la formarea de legături : $-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-O-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-$. De asemenea, ca acizi silicici cu compoziție definită, mai pot fi obținuți *acidul metasilicic*, H_2SiO_3, și *acidul disilicic*, $H_2Si_2O_5$. Prin acidnlarea unor soluții de silicați alcalini se formează întîi acid silicic într-o formă monomoleculară, solubilă în apă (*acid ortosilicic*). Acesta, cu timpul, se condensează treptat cu eliminare de apă, astfel încît la urmă precipită agregate macromoleculare insolubile în apă. Uneori nu are, însă, loc precipitarea, ci se formează soluții coloidale de acid silicic. Acestea sînt foarte stabile. Dacă unei soluții coloidale de acid silicic i se adaugă însă un electrolit, se depune imediat un precipitat gelatinos. (De aceea, pentru a păstra soluțiile coloidale de acid silicic trebuie să se îndepărteze din ele electroliții prezenți, ceea ce se poate realiza prin dializă.)

Gelurile de silice proaspăt preparate pot conține pînă la 330 mol H_2O la un mol SiO_2. Asemenea geluri menținute în aer uscat (sau în exsicator) cu timpul pierd aproape toată apa și se transformă în mase pulverulente.

În gelul de silice, apa este legată fizic. Ca dovadă, la uscarea gelului rămîn spații goale, care pot accepta apoi un alt lichid, în volum corespunzător volumului de apă cedat.

Gelurile de silice, mai ales *xerogelurile* (denumire dată gelurilor uscate),din cauza suprafeței interne foarte mari, au putere de adsorbție similară cărbunelui activ. Ele sînt folosite pentru adsorbția vaporilor la rafinarea lichidelor, drept suport pentru catalizatori, în medicină etc.

Structura silicaților. Structura silicaților este foarte complexă. Ea a fost lămurită în mare măsură cu ajutorul studiilor cu raze X.

Atomii de siliciu și de oxigen care alcătuiesc anionii silicaților sînt astfel așezați, încît atomii de oxigen formează un tetraedru în jurul atomului de siliciu (distanța Si—O este de 1,6 Å). Uneori aceste tetraedre, formate de anionul ortosilicat, $[SiO_4]^{4-}$, sînt izolate. De cele mai multe ori, tetraedrele sînt însă asociate între ele în diferite moduri, formînd

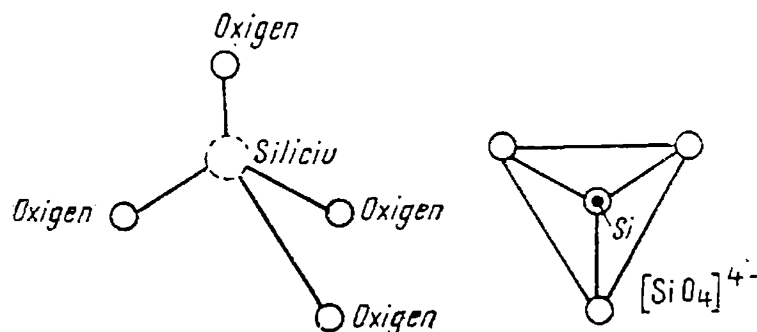
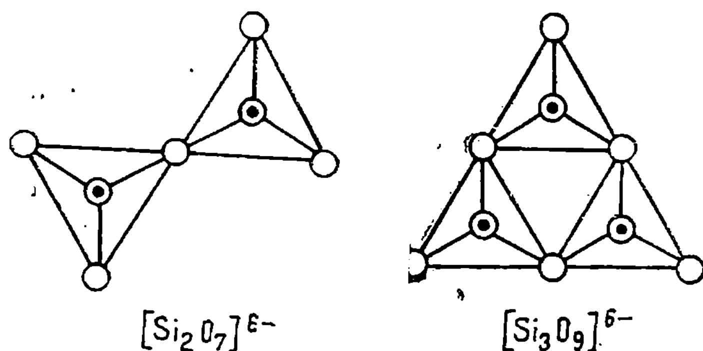


Fig. 165. Anionul ortosilicat $[SiO_4]^{4-}$

cicluri de 3, 4, 5 unități, lanțuri lungi, benzi plane, rețele tridimensionale (fig. 165, 166, 167). Tetraedrele sînt legate între ele prin intermediul unui atom de oxigen care devine comun la două tetraedre.

Ortosilicați simpli. Unii silicați conțin anioni simpli $[SiO_4]^{4-}$, individuali (fig. 165), cationii asociați fiind coordinați cu atomi de oxigen, după numărul de coordinație al cationului. De exemplu, la Be_2SiO_4, cationii sînt înconjurați tetraedric de patru atomi de oxigen; la Mg_2SiO_4, cationul are numărul de coordinație șase, adică este înconjurat octaedric de șase atomi de oxigen. Legăturile M—O au caracter intermediar, între ionic și covalent.

Anioni neciclici. Unii silicați conțin anioni de silicați condensați, adică formați prin combinarea a două sau mai multe tetraedre SiO_4, prin participarea atomilor de oxigen. Cel mai simplu anion condensat este



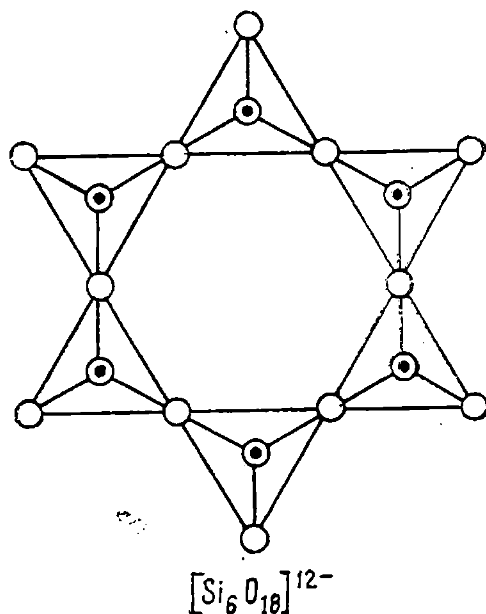


Fig. 166. Anionul pirosilicat $[Si_2O_7]^{6-}$

Fig. 167. Anioni ciclici.

ionul de pirosilicat, $[Si_2O_7]^{6-}$ (fig.166) care se găsește, de exemplu, în *thorveitit*, $Sc_2[Si_2O_7]$.

Anioni ciclici. Anionii $[Si_3O_9]^{6-}$ și $[Si_6O_{18}]^{12-}$ au structuri ciclice (fig. 167). Anionul $[Si_3O_9]^{6-}$ se găsește în *wolastonit*, $Ca_3[Si_3O_9]$; anionul $[Si_6O_{18}]^{12-}$ se întîlnește în *beril*, $Be_3Al_2[Si_6O_{18}]$.

Anioni în lanțuri. Legarea tetraedrelor SiO_4 în lanțuri duce la structuri cu compoziția $[SiO_3]_n^{2-}$, cînd lanțurile sînt simple (fig. 168), și la structuri cu compoziția $[Si_4O_{11}]_n^{6-}$, cînd lanțurile sînt duble (fig. 169). Structura

$[SiO_3]_n^{2-}$ este caracteristică *piroxenilor* (de exemplu *enstatit*, $MgSiO_3$, sau *spodumen*, $LiAl[SiO_3]_2$, pe cînd structura $[Si_4O_{11}]_n^{6-}$ este caracteristică *amfibolilor* [de exemplu *tremolit*, $Ca_2Mg_5(Si_4O_{11})_2(OH)_2$]. În piroxeni, lanțurile $[SiO_3]_n^{2-}$ sînt legate în paralel prin cationi, după cum în amfiboli, benzile $[Si_4O_{11}]_n^{6-}$ sînt legate în paralel prin cationi.

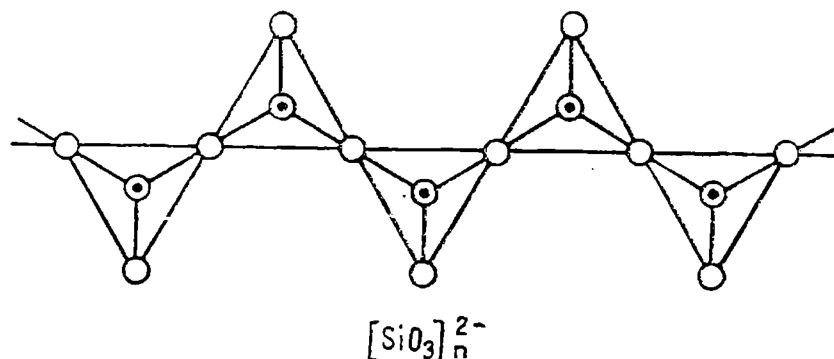


Fig. 168. Anioni în lanțuri simple.

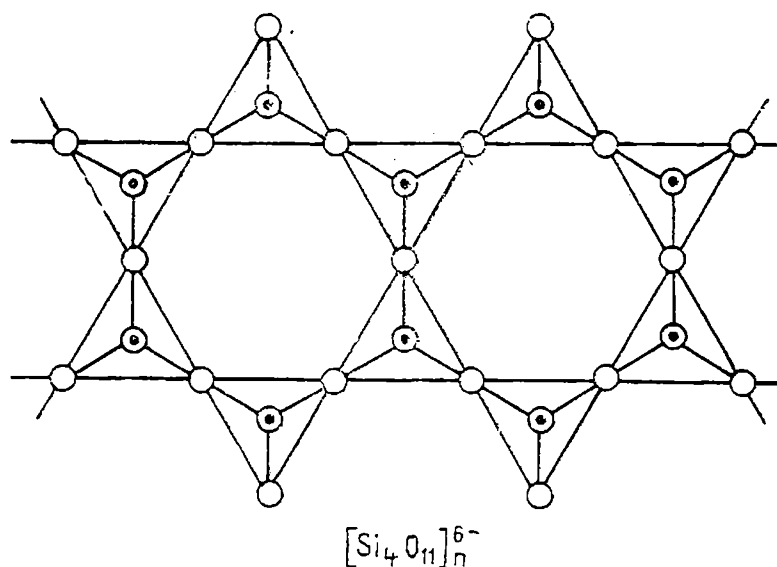


Fig. 169. Anioni în lanțuri duble.

Anioni în straturi. Tetraedrele SiO_4 se pot uni în rețele bidimensionale dînd structuri cu compoziția $[Si_2O_5]_n^{2-}$. Asemenea structuri se caracterizează prin repetarea unităților ciclice Si_6O_{18} (fig. 170). Trei atomi de oxigen devin participanți la alte tetraedre; numai un singur atom este neparticipant și se comportă ca și cînd ar avea o valență liberă. Straturile individuale sînt legate între ele prin forțe electrostatice incluzînd cationii prezenți. Aceste forțe sînt slabe în comparație cu forțele din fiecare strat și se exercită la distanțe mai mari. De aceea, mineralele caracterizate prin acest tip de aranjament clivează cu ușurință (de exemplu mica).

Anioni în rețele tridimensionale. Participarea completă a tuturor atomilor de oxigen din tetraedrele SiO_4 duce la rețele tridimensionale (spațiale), fiecare atom de siliciu fiind comun la două tetraedre. Acest

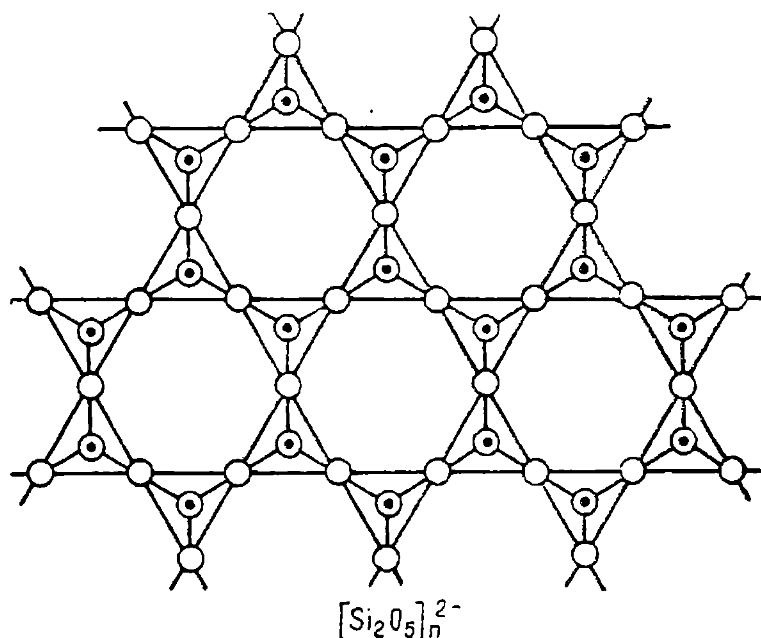


Fig. 170. Anioni în straturi.

tip de structură este caracteristică bioxidului de siliciu, formula lui empirică fiind $[SiO_2]_n$.

Uneori, o parte din atomii de siliciu din rețelele tridimensionale sînt înlocuiți cu atomi de aluminiu (care au dimensiuni apropiate). O asemenea înlocuire izomorfă formează rețele $(Si,Al)O_2$ încărcate negativ (sarcina negativă suplimentară se datorește faptului că se mențin cei patru atomi de oxigen, dar aluminiul are numai trei electroni de valență, pe cînd siliciul are patru electroni). De aceea, pentru menținerea neutralității electrice este necesară prezența unor cationi suplimentari, distribuiți uniform în rețea.

Aluminosilicații cu asemenea structură sînt *feldspații*, *zeoliții*, *ultramarinele* etc.

Cationii se găsesc răspîndiți în scheletul format de anionii de silicați. Repartiția lor în silicați depinde de volumul lor; uneori cationii se pot înlocui fără ca structura de bază a silicaților să se modifice. Este interesant că aluminiul poate avea rol atît de cation Al^{3+}, cînd este înconjurat de șase (sau chiar cinci) atomi de oxigen, cît și de component structural, în locul siliciului, cînd este înconjurat de patru atomi de oxigen.

Răspîndirea silicaților în natură. Silicații sînt foarte răspîndiți în natură, scoarța pămîntului fiind alcătuită în cea mai mare parte din silicați și bioxid de siliciu. Dintre silicații existenți în natură, majoritatea sînt polisilicați.

Sub acțiunea aerului și a apei rocile fiind supuse unei continue transformări și distrugeri, — fenomen cunoscut în general sub numele de *dezagregare* (*degradare*), — se sfărîmă mecanic pînă la dispersare coloidală; concomitent se produce și un proces chimic de hidroliză, a unei părți din silicați, cînd rezultă geluri. Cel mai ușor se dezagregă feldspatul. Sub acțiunea agenților atmosferici, oxizii alcalini ai feldspatului sînt îndepărtați și astfel, în cele din urmă, rămîn silicați de aluminiu hidratați, adică argile.

Cînd dezagregarea rocilor este și mai înaintată, se descompun și silicații de aluminiu; hidroxidul de aluminiu este dus de ape și rămîne numai componentul silicaților cel mai greu aceptabil, anume SiO_2, sub formă de nisip.

Feldspații sînt cele mai răspîndite minerale din natură, formînd aproape două treimi din scoarța pămîntului.

În funcție de dimensiunile cationilor se deosebesc două tipuri de feldspați. Un tip este reprezentat caracteristic prin *ortoclaz*, $KAlSi_3O_8$,

și *celsian*, $BaAl_2Si_3O_8$, iar celălalt tip, prin *albit*, $NaAlSi_3O_8$, și *anortit* $CaAl_2Si_3O_8$. În ortoclaz și albit, o pătrime din centrele tetradrelor sînt ocupate de atomi de aluminiu, pe cînd în celsian și anortit, înlocuirea este pe jumătate, ceea ce necesită prezența unor cationi cu sarcină mai mare pentru menținerea neutralității electrice. Pentru a ilustra proporția în care atomii de siliciu sînt înlocuiți cu atomi de aluminiu, mineralele mai pot fi formulate în forma $K[(AlO_2)(SiO_2)_3]$, respectiv $Ca[(AlO_2)_2(SiO_2)_2]$. Datorită diferențelor de dimensiuni ale cationilor (K^+, Ba^{2+} sînt mai mari decît Na^+, Ca^{2+}), simetria structurală este modificată.

Mica este de asemenea un silicat de aluminiu și de diferite alte elemente; compoziția ei este complicată și variată. De exemplu, *muscovitul*, o varietate de mică, are compoziția $KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH, F)_2$, iar *biotitul* are compoziția $K(Mg, Fe)_3[(AlSi_3O_{10})](OH, F)_2$.

Forțele electrostatice exercitate între ionii pozitivi și straturile negative fac ca mica să fie mai dură decît caolinul și talcul; datorită structurii sale lamelare, care se menține, mica prezintă proprietatea specifică de clivaj.

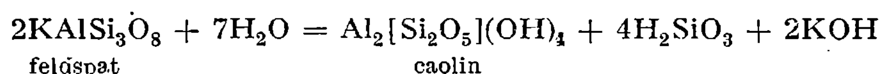
Argilele sînt mase care în stare uscată sînt pămîntoase și moi, iar în stare umedă sînt plastice. (Prin plasticitate se înțelege însușirea pe care o au unele materiale să mențină deformarea produsă de o anumită presiune, chiar după îndepărtarea acestei presiuni.)

După natura rocii din care au rezultat, argilele au o compoziție foarte diferită ; în afară de componentele principale : Al_2O_3, SiO_2 și H_2O, argilele folosite în ceramică mai conțin și minerale dispersate coloidal, care au fost duse împreună de apă și apoi depuse. Cea mai obișnuită argilă (*lutul* sau *argilă feruginoasă*) conține oxizi de fier. Culoarea ei variază între galben și roșu. Se întrebuințează foarte mult pentru fabricarea cărămizilor și a oalelor ordinare. Cînd argila este amestecată cu piatră de var și nisip se numește *marnă*.

Argilele au o structură microcristalină ; ele pot reține apă și săruri în spațiile rețelelor cristaline, formînd rezervele din care plantele își iau din sol cea mai mare parte din hrana lor.

Argilele nu au un punct de topire definit; prin încălzire ele se înmoaie. După ardere, apa nu mai are nici o acțiune asupra lor. Argilele sînt greu atacate de acizi și de baze.

Caolinul este un silicat de aluminiu hidratat, rezultat din feldspați. Caolinizarea este un proces chimic, care poate fi redat în esență prin reacția :



$$\underset{\text{feldspat}}{2KAlSi_3O_8} + 7H_2O = \underset{\text{caolin}}{Al_2[Si_2O_5](OH)_4} + 4H_2SiO_3 + 2KOH$$

Caolinul este alb și are o plasticitate mai redusă decît a argilelor. El este materia primă pentru fabricarea porțelanului.

Caolinul conține drept component principal *caolinitul*, o combinație cristalină cu compoziția $Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O$, adică : $Al_2[Si_2O_5](OH)_4$.

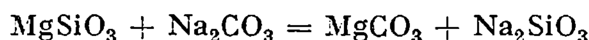
El este alcătuit din straturi neutre din punct de vedere electric, care pot aluneca cu uşurinţă unele peste altele, în diferite plane, ceea ce imprimă mineralului caracteristicile de clivaj şi impresia de unsuros la pipăit.

Prin încălzire sub presiune, în mediu slab alcalin, caolinul se transformă în *montmorilonit*, $Al_2[Si_4O_{10}](OH)_2.nH_2O$ sau $Al[Si_2O_5](OH).xH_2O$. Acesta are structură lamelară ca şi caolinul. În natură, montmorilonitul apare sub formă de component principal al *bentonitei*. El are multe întrebuinţări industriale, de exemplu la prepararea catalizatorilor pentru obţinerea benzinelor cu cifră octanică mare. Bentonita este folosită ca umplutură la unele săpunuri, ca stabilizator de suspensii, ca mediu filtrant etc.

Prepararea şi proprietăţile silicaţilor. În laborator şi în tehnică, silicaţii se prepară prin topirea bioxidului de siliciu cu oxizi bazici, respectiv carbonaţi, în raporturi de masă bine stabilite.

Numai silicaţii alcalini sînt solubili în apă ; soluţiile apoase ale silicaţilor alcalini, din cauza hidrolizei, au reacţie puternic bazică. Mulţi silicaţi, practic insolubili în apă, sînt solubilizaţi de acizi tari ; în special acidul fluorhidric atacă silicaţii.

Silicaţii greu solubili pot fi trecuţi în silicaţi solubili prin topire cu carbonat de sodiu (topire alcalină) :



$$MgSiO_3 + Na_2CO_3 = MgCO_3 + Na_2SiO_3$$

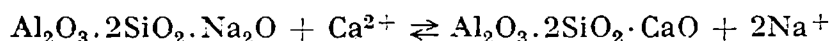
Aceasta este metoda curentă în laborator şi tehnică pentru a solubiliza silicaţii greu solubili.

Întrebuinţări. Silicaţii au importanţă deosebită în tehnică.

Zeoliţii sînt aluminosilicaţi de sodiu hidrataţi, cristalini, naturali, alcătuiţi din reţele $[(Al,Si)O_2]_n$; în comparaţie cu feldspaţii, structura reţelelor zeoliţilor este mai puţin compactă. Caracteristic acestor aluminosilicaţi este capacitatea de a schimba cationii lor cu alţi cationi (de exemplu Ca^{2+}, Mg^{2+}) din soluţiile sărurilor cu care vin în contact. Astfel, dacă un zeolit avînd cationul A^+ este introdus într-o soluţie care conţine un cation B^+, se stabileşte o distribuţie la echilibru a fiecărui cation între zeolit şi faza apoasă; această distribuţie la echilibru se realizează foarte repede datorită structurii poroase a zeolitului, care permite trecerea rapidă a ionilor în şi din zeolit. Proprietăţile de schimb reversibil au făcut ca zeoliţii să fie folosiţi pentru dedurizarea apelor şi pentru separări de ioni. Zeoliţii au fost primii *schimbători de ioni* descoperiţi. Ulterior s-au preparat şi pe cale de sinteză.

Prin topirea cuarţului cu caolin şi carbonat de sodiu rezultă mase poroase, care au proprietatea mai accentuată decît aluminosilicaţii naturali de a-şi schimba ionii de Na^+ cu cantităţi echivalente de ioni de Ca^{2+} sau Mg^{2+}, de unde şi numele lor de *permutiţi* (de la „permutare").

Reacţiile de schimb sînt reversibile :



$$Al_2O_3.2SiO_2.Na_2O + Ca^{2+} \rightleftarrows Al_2O_3.2SiO_2 \cdot CaO + 2Na^+$$

De aceea, pentru regenerare, permutiţii sînt trataţi cu o soluţie de clorură de sodiu. Sînt folosiţi pentru dedurizarea apelor industriale.

Puterea de schimb a permutiților se datorește faptului că ionii alcalini nu ocupă poziții fixe în rețeaua cristalină. (Tetraedrele de SiO_4 și AlO_4 sînt dispuse într-un sistem inelar. În interiorul canalelor formate se găsesc ionii alcalini, respectivi cei alcalino-pămîntoși care, neocupînd poziții fixe, se pot schimba ușor între ei.)

O utilizare recentă a zeoliților și permutiților se bazează pe proprietatea lor de *adsorbanti selectivi*. Dacă gelul de aluminosilicat de sodiu, cu compoziția $Na_{12}[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}]\cdot27H_2O$ este încălzit la 350°C, sub vid, apa de hidratare se îndepărtează și rezultă o substanță cristalină cu simetrie cubică, în care tetraedrele AlO_4 și SiO_4 sînt astfel legate între ele, încît formează cavități de anumite dimensiuni începînd de la 2Å. Aceste cavități, care în stare hidratată sînt ocupate cu molecule de apă, în stare anhidră pot fi ocupate de diferite molecule cu care zeolitul vine în contact, în special cu moleculele ale căror dimensiuni sînt foarte apropiate de cele ale cavităților. Aceste molecule sînt menținute în cavități prin forțe de atracție de tip electrostatic și van der Waals.

Zeoliții sînt capabili să absoarbă și să rețină numai moleculele avînd astfel de dimensiuni, încît tocmai să intre în cavități. Prin această absorbție selectivă zeoliții se comportă ca adevărate site, de unde și numele ce li s-a dat de „*site moleculare*”.

Sticla solubilă se obține prin topirea la temperatură înaltă, a nisipului de cuarț cu carbonat de sodiu sau de potasiu (în raport de 1 mol oxid alcalin la 3 — 5 mol SiO_2) ; prin urmare, este un silicat de sodiu sau de potasiu. Ea are aspectul sticlei, însă este solubilă în apă, de unde și numele de sticlă solubilă. Se prezintă în bulgări (de culoare albastră, cînd este silicat de potasiu, și incoloră cînd este silicat de sodiu).

Sticla solubilă are întrebuințări ca liant într-un chit special, necesar în industria chimică, sau ca liant pentru praful de șamotă cu care se căptușesc cuptoarele pentru fabricarea oțelului, apoi la fabricarea unor calități de hîrtie pentru incleiere etc. Deoarece nu arde, se întrebuințează pentru impregnarea diferitelor obiecte, pentru a fi apărate contra focului (de obicei se impregnează lemnul, diferite țesături expuse primejdiei incendiilor. În industria alimentară se folosește la conservarea ouălor (silicatul de sodiu astupă porii cojii oului, formînd un înveliș impermeabil).

Sticla este un amestec de bioxid de siliciu cu silicați ai diferitelor metale. Neavînd o compoziție chimică unitară, sticla nu are un punct de topire definit; devine lichidă pe la 1 400°C. Înainte de a deveni lichidă, se înmoaie trecînd prin toate gradele de viscozitate, ceea ce îi permite să fie prelucrată prin suflare, presare sau turnare. Prin răcire se solidifică treptat într-o masă amorfă dură și transparentă.

Sticla este formată din rețele neregulate care nu prezintă simetrie. Numai în domenii restrînse se pot deosebi anumite grupe de atomi, ca de exemplu, tetraedre de SiO_4; acestea sînt legate între ele prin vîrfuri, ca și la combinațiile cristaline, însă așezarea lor fiind neregulată nu rezultă o rețea ordonată ca la cristale.

Proprietățile fizice ale sticlei sînt în funcție de compoziția ei. O sticlă bogată în bioxid de siliciu se topește mai greu și este mai rezistentă față de agenții chimici. Componentele bazice scad rezistența ei față de agenții chimici; de aceea, sticlele bogate în alcalii sînt atacate de apă la fierbere.

Alcaliile atacă sticla obişnuită mai uşor decît apa ; în schimb, acizii o atacă mai greu. Acidul fluorhidric reacţionează cu sticla.

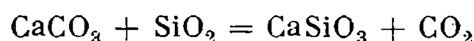
Deoarece nu conduce curentul electric, sticla este un bun izolator ; cu creşterea temperaturii, însă, creşte conductibilitatea electrică, iar în stare topită, sticla conduce curentul electric ca un electrolit.

O proprietate a sticlei, de care trebuie să se ţină seama, este sensibilitatea ei faţă de schimbările de temperatură. La răcirea obiectelor de sticlă, suprafaţa se contractă mai repede decît miezul, din care cauză o sticlă încălzită la temperatură înaltă şi răcită brusc prezintă tensiuni care duc la fărîmarea sticlei. Astfel, tensiunile într-o picătură de sticlă topită şi răcită brusc în apă sînt atît de mari, încît numai o zgîrietură a suprafeţei sticlei duce la pulverizarea întregii mase.(De aceea, obiectele de sticlă presate sau turnate trebuie răcite foarte încet în camere de răcire.)

Sticla obişnuită are compoziţia $Na_2O.CaO.6SiO_2$. Ea se fabrică prin topirea în cuptor a nisipului de cuarţ cu piatră de var şi sodă calcinată ; rezultă silicatul de sodiu şi silicatul de calciu :



$$Na_2CO_3 + SiO_2 = Na_2SiO_3 + CO_2$$



$$CaCO_3 + SiO_2 = CaSiO_3 + CO_2$$

Sticla cu această compoziţie se foloseşte pentru geamuri, borcane, sticle de vin etc.

Dacă la fabricarea sticlei se înlocuieşte carbonatul de sodiu cu carbonat de potasiu, sticla obţinută este mai rezistentă şi se topeşte la temperatură mai înaltă. Asemenea sticlă se foloseşte pentru vase de laborator, tuburi pentru combustii la analiza elementară organică etc. Dacă şi calciul este înlocuit cu plumb, sticla respectivă capătă bune proprietăţi de refracţie optică, cum şi o densitate mare. O asemenea sticlă este *cristalul*, folosit pentru obiecte de artă. Sticle bogate în plumb mai sînt *flintul*, folosit îndeosebi pentru instrumente optice, şi *strasul*, cu putere mare de refracţie, folosit pentru podoabe (imitaţii de diamante).

Unele sticle conţin şi cantităţi mici de oxid de aluminiu sau de oxid de bor, cum sînt sticlele „*Jena*“, „*Duran*“, „*Pyrex*“ şi altele, caracterizate prin o mare rezistenţă la variaţiile de temperatură.

Prin adăugare de anumiţi oxizi, care formează silicaţi coloraţi, se obţin sticle colorate ; de exemplu, prin adăugare de oxid de cobalt, sticla devine albastră ; oxidul de crom o face verde, oxidul cupros roşie, bioxidul de mangan violetă, sulfatul de cadmiu galbenă etc.

Glazurile sînt amestecuri în care predomină bioxidul de siliciu, oxizi de plumb, borax şi diferiţi alţi oxizi, fiind asemănătoare cu cele întrebuinţate la fabricarea sticlei colorate. În general, glazurile se aplică pe obiecte după de au fost arse ; acestea se ard din nou pentru topirea glazurii depuse pe suprafaţa obiectelor de care aderă.

Emailul este o glazură opacă. Opacizarea ce realizează prin adăugarea de anumite substanţe ca : bioxid de staniu, fluoruri, fosfaţi etc. Emailul trebuie să fie antiacid, pentru că se aplică pe obiecte de metal. El este sensibil la diferenţe mari de temperatură sau loviri mecanice. Vasele emailate sînt foarte mult întrebuinţate în industria chimică şi în instalaţiile sanitare.

Produse ceramice. Obiectele obţinute din amestecuri naturale sau preparate din argilă, caolin şi alte substanţe se numesc produse ceramice.

Proprietatea importantă a acestor substanțe ca materii prime pentru industria ceramică este plasticitatea.

Produsele ceramice la ardere formează două faze, una solidă și alta lichidă; diferitele categorii de produse ceramice se disting prin proporția celor două faze.

Porțelanul era cunoscut de chinezi încă din secolul al VI-lea. Abia în secolul al XVI-lea fabricația porțelanului a apărut în Europa.

Materiile prime necesare fabricării porțelanului sînt: caolinul (50 %), cuarțul (25 %) și feldspatul (25 %). Amestecul este tratat fie cu o cantitate mică de apă, care îl transformă într-o masă plastică ce se prelucrează, fie cu un adaos de carbonat de sodiu, care îl face fluid, astfel încît poate fi turnat în forme de ghips în care se solidifică. După uscare, se arde la circa 900°C. După prima ardere, obiectul trebuie acoperit cu smalț: apoi se arde din nou la 1 400—1 500°C. Temperatura fiind foarte înaltă, masa devine transparentă. Uneori este suficientă numai o singură ardere.

Porțelanul este dur, are aspect alb lăptos și un sunet clar la lovire. Nu este atacat de acizi, cu excepția, acidului fluorhidric, dar este atacat de topituri alcaline. (De fapt, el este o sticlă de silicați în care sînt fin repartizate cristale nedizolvate de cuarț și de silicați de aluminiu).

Din porțelan se confecționează obiecte casnice și de artă, ustensile de laborator și piese izolante pentru industria electrotehnică.

Faianța se fabrică din caolin, feldspat și nisip. Pasta se modelează în forme de ghips (care absoarbe apa); plăcile de faianță se confecționează prin presarea pastei. Obiectele de faianță ies din prima ardere poroase (sînt numite biscuit). Ele se smălțuiesc printr-o nouă ardere în cuptoare speciale, la o temperatură de peste 1 000°C.

Din faianță se confecționează plăci, farfurii, castroane, căni, cuvete, instalații sanitare etc.

Gresia este o ceramică colorată de obicei în cenușiu-cafeniu din cauza impurităților, mai ales de fier. Uneori este acoperită cu glazură formată din silicat dublu de sodiu rezultat în urma pulverizării obiectelor în cuptor, cu clorură de sodiu. Fiind rezistentă față de agenți chimici se întrebuințează pentru confecționarea vaselor, a tuburilor de condensare și conductelor pentru acizi, a vaselor pentru galvanizare, rezervoarelor pentru produse chimice etc. Se folosește și pentru plăci de pardoseli, podoabe de perete, vase de interior și altele.

Majolica și teracota sînt fabricate din argilă de calitate inferioară; ele sînt brune-roșii din cauza oxidului de fier pe care-l conțin. Se pot smălțui ca și celelalte produse ceramice.

Cărămida și țigla se fabrică din pămînt argilos și puțin nisip, calitatea lor putînd fi îmbunătățită prin adăugarea de cocs, alumină etc. Amestecul se frămîntă cu apă; pasta obținută se toarnă în forme si se pune la uscat, fie la aer liber, fie în uscătorii artificiale. Apoi se arde la circa 800°C. Țiglele se pot smălțui cu diferite culori.

Olăriile (străchinile, castroanele, cănile, ulcioarele etc.) se fac dintr-un amestec de argilă feruginoasă, feldspat, nisip, etc. Ele sînt uneori smălțuite cu oxid de plumb, nisip și diferiți coloranți. Pentru ca plumbul să nu treacă în alimente, aceste vase trebuie spălate cu oțet înainte de a fi întrebuințate. (Urmele de plumb se transformă în acetat de plumb, care este solubil).

Șamota se prepară din argilă pură cu un adaos de praf de argilă arsă. Fiind un material rezistent la temperaturi înalte se folosește la căptușirea furnalelor, a cuptoarelor de var și la confecționarea cutiilor în care se ard plăcile și obiectele de faianță. *Cărămizile dinas* se fabrică prin arderea unui amestec de nisip cu lapte de var sau argilă. Fiind rezistente la temperaturi înalte, sînt folosite la căptușirea cuptoarelor din industria metalurgică, a convertizoarelor Bessemer sau Martin etc.

Cimentul. Dacă se arde un amestec de piatră de var și argilă, rezultă o masă granulată — clincherul — care apoi se macină foarte fin. Produsul rezultat este cunoscut sub numele de *ciment portland*. El conține în medie 63 % CaO, 1,5 % MgO, 0,5 % alcalii, 21 % SiO_2, 7 % Al_2O_3, 3 % Fe_2O_3, restul de 3 % fiind alcătuit din anionii SO_4^{2-}, CO_3^{2-} etc. Arderea clincherului se efectuează în cuptoare rotative (fig. 171) la circa 1 400°C.

Formarea cimentului se explică prin faptul că, în timpul calcinării, piatra de var se descompune, iar argila de deshidratează; componentele bazice (ale calcarului) se combină cu componentele acide (ale argilei), formînd silicați, aluminați și feriți de calciu.

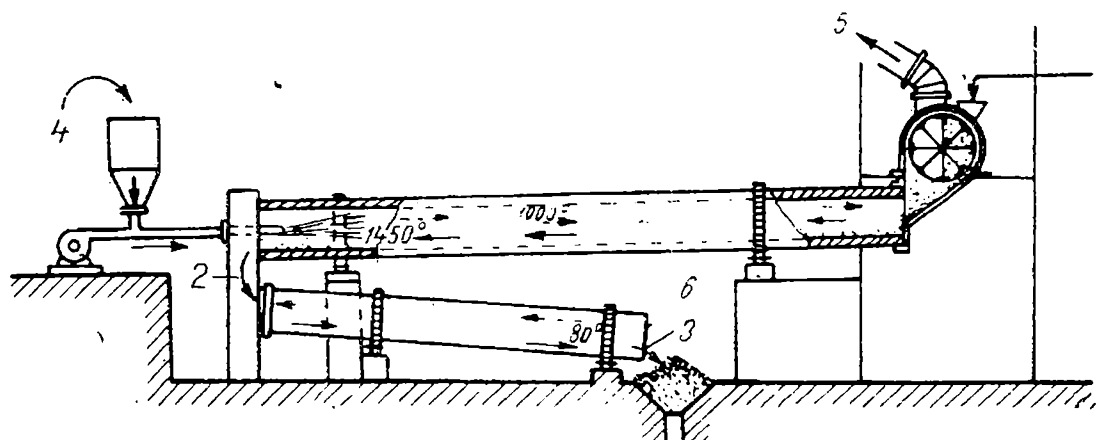


Fig. 171. Schema instalației pentru fabricarea cimentului:
1 — intrarea materiilor prime; 2 — ieșirea clincherului din cuptor; 3 — ieșirea clincherului din cuptorul ajutător; 4 — intrarea combustibilului; 5 — ieșirea gazelor arse; 6 — intrarea aerului de răcire.

Cimentul amestecat cu apă formează o pastă care se întărește în cîteva ore. Această întărire se numește *priza cimentului.*

Priza cimentului este cauzată de transformarea de către apă a silicatului bicalcic, Ca_2SiO_4 în silicat monocalcic, $CaSiO_3$, și hidroxid de calciu (concomitent are loc și descompunerea aluminaților și feriților). Cu timpul, hidroxidul de calciu trece în carbonat. Un rol important la priza cimentului are și formarea unei combinații cu compoziția $2CaO.SiO_2.H_2O$. O parte din produsele de descompunere și transformare se separă sub formă de cristale microscopice, care imprimă masei de ciment o anumită rigiditate; celelalte produse de descompunere se transformă în silicați de calciu în stare coloidală, care asigură coeziunea și impermeabilitatea cimentului.

În afară de cimentul portland, se mai fabrică și alte varietăți de ciment.

Cimentul de zgură este un ciment portland cu un adaos de zgură (de la cuptoarele înalte). Compoziția sa chimică medie este următoarea: 26% SiO_2, 14% Al_2O_3, 56% CaO, 2,5% MgO, 1,5 %Fe_2O_3.

Cimentul aluminos se obține prin încălzirea aproape de topire a unui amestec de bauxită și piatră de var. Compoziția chimică medie a unui ciment aluminos este: 10% SiO_2, 40% Al_2O_3, 10% Fe_2O_3, 40 %CaO. Acest ciment este mai bogat în Al_2O_3 și are caracteristica de a rezista mai bine la apă de mare sau la alte lichide care alterează cimentul portland.

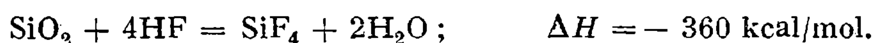
Cimentul roman a fost obținut inițial prin arderea unor pietre de var cu o cantitate mică de argilă. Astăzi, prin ciment roman se înțeleg și produsele rezultate prin arderea unor amestecuri artificiale; calitativ urmează după cimentul portland.

Cimentul se folosește în general pentru orice fel de lucrări de construcție, fie singur, fie sub formă de beton.

Betonul se obține amestecînd ciment, nisip, piatră de rîu (de dimensiuni diferite) și apă. Proporțiile necesare amestecului sînt variabile, după scopul la care betonul trebuie să servească. Betonul turnat peste un schelet de oțel (format din bare de oțel) constituie *betonul armat*, forma superioară a construcțiilor moderne. Cele mai mari cantități de ciment se folosesc mai ales pentru case cu multe etaje, pentru drumuri moderne, baraje mari, pentru centralele hidroelectrice, poduri de beton armat cu deschideri imense, consolidări de terenuri și de sondaje petroliere foarte adînci în terenuri acvifere, diguri etc.

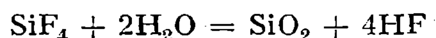
COMBINAȚIILE SILICIULUI CU HALOGENII

Tetrafluorura de siliciu, SiF_4, este un gaz incolor care are miros înțepător și fumegă în aer. Se obține prin tratarea bioxidului de siliciu (cuarțului) cu acid fluorhidric (rezultat prin acțiunea acidului sulfuric asupra fluorinei) :



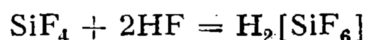
$$SiO_2 + 4HF = SiF_4 + 2H_2O; \qquad \Delta H = -360 \text{ kcal/mol.}$$

Tetrafluorura de siliciu este o combinație stabilă. Apa o hidrolizează cu formare de acid flnorhidric :



$$SiF_4 + 2H_2O = SiO_2 + 4HF$$

care poate reacționa cu tetrafluorura de siliciu, nereacționată, formînd *acidul hexafluorosilicic* (cunoscut și ca acidul *fluorosilicic*) :



$$SiF_4 + 2HF = H_2[SiF_6]$$

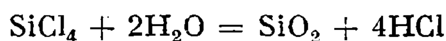
Acesta este un acid tare (aproape ca acidul sulfuric). Sărurile sale, *fluorosilicații*, sînt folosiți mult în industria ceramică ; de exemplu, fluorosilicatul de sodiu este un opacizant al emailurilor, iar fluorosilicații de magneziu sau de zinc sînt folosiți la impermeabilizarea cimenturilor.

Tetraclorura de siliciu, $SiCl_4$, este un lichid incolor care are miros înăbușitor și fumegă la aer. Se prepară prin încălzirea unui amestec de bioxid de siliciu și cărbune în curent de clor :



$$SiO_2 + 2C + 2Cl_2 = SiCl_4 + 2CO$$

sau, mai bine, prin acțiunea clorului asupra ferosiliciului. Tetraclorura de siliciu este hidrolizată de apă :



$$SiCl_4 + 2H_2O = SiO_2 + 4HCl$$

Prin această reacție se explică formarea ceței cînd tetraclorura de siliciu este ținută în aer umed, de unde folosirea ei ca fumigen.

GERMANIUL, Ge

Germaniul este elementul *eka-siliciu* prevăzut de Mendeleev. În natură este foarte puțin răspîndit sub formă de sulfuri : *argiroditul* (sulfură de germaniu și argint, $4Ag_2S.GeS_2$) și *germanitul* (sulfură de germaniu și cupru, $6CuS.GeS_2$). De asemenea a fost identificat în cantități foarte mici in unele minerale, ca de exemplu blenda, apoi în zgurile de la cuptoarele înalte, cum și în cărbunii de pămînt.

Recent, s-au descoperit filoane de germanit în munții din nordul Transilvaniei.

Germaniul se obține prin reducerea bioxidului de germaniu cu hidrogen. Are aspect metalic, este dur și casant și are culoarea albă-cenușie. Cristalizează în sistemul cubic.

Corespunzător așezării lui în sistemul periodic, între siliciu și staniu, germaniul are unele proprietăți asemănătoare staniului. Astfel, ca și siliciul, are o rețea cristalină în care fiecare atom este înconjurat tetraedric de alți patru atomi (tipul diamantului). De asemenea, ca siliciul formează hidruri volatile, *germanii*. Cu staniul se aseamănă prin faptul că în soluții apoase poate exista sub formă de ioni pozitivi și poate forma săruri ionice.

Germaniul nu este atacat de acidul clorhidric și acidul sulfuric diluat, dar este oxidat de acidul sulfuric concentrat (la cald) și de acidul azotic fumans. Reacționează cu hidroxizi alcalini concentrați. Cu metalele formează aliaje.

Germaniul foarte pur se folosește ca semiconductor pentru confecționarea tranzistoarelor. Un adaos mic de germaniu la duraluminiu ușurează prelucrarea acestuia.

Combinațiile germaniului. Germaniul formează combinații în care poate avea numerele de oxidare + 2 și + 4. Combinațiile germaniului (II) sînt nestabile; ele tind să treacă în combinațiile germaniului (IV).

Hidrurile de germaniu (*germanii*) sînt mai reactive decît silanii. Nu se aprind așa de ușor; sînt însă oxidate de oxigen la GeO_2 și H_2O. De asemenea sînt mai stabile la hidroliză. Ca și silanii, se obțin prin hidroliza acidă a Mg_2Ge, produsul de hidroliză fiind, practic, numai GeH_4.

Bioxidul de germaniu, GeO_2, se obține prin calcinarea germaniului sau a sulfurii de germaniu, GeS, sau prin oxidarea lor cu acid azotic. Este o pulbere albă, cristalină, care se moaie la încălzire. Se topește la 1 115°C. La răcire se vitrifică, ca și bioxidul de siliciu. Este puțin solubil în apă. Bioxidul de germaniu este amfoter, caracterul acid predominînd pe cel bazic. Astfel, cu alcalii formează săruri ale acidului germanic, numite *germanați*, care sînt de obicei izomorfi cu silicații; de exemplu, germanatul de sodiu, Na_2GeO_3, este izomorf cu silicatul de sodiu Na_2SiO_3.

Bioxidul de germaniu folosește pentru fabricarea sticlelor cu indice de refracție mare, necesare în optică.

Tetraclorura de germaniu, $GeCl_4$, se poate obține din elemente la temperaturi de 100 — 180°. Este un lichid incolor care hidrolizează în apă.

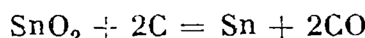
STANIUL, Sn

Staniul este un metal cunoscut din timpurile cele mai vechi; la noi este cunoscut și sub denumirea de *cositor*. Bronzul, aliajul său cu cuprul, a dat numele uneia din primele epoci ale culturii omenești.

Răspîndire în natură. Staniul se găsește în natură mai ales sub formă de *casiterit* (bioxid de staniu, SnO_2) în rocile de granit, alături de cuarț, minereuri de fier, cupru și plumb.

Zăcăminte importante de minereuri de staniu se găsesc în Arhipelagul Malaiez, în Mexic, R. P. Chineză, U.R.S.S. (Siberia), Indonezia, Bolivia, Australia etc. Cel mai mare producător de staniu din lume este Congo (Kinshasa).

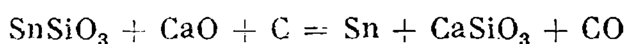
Preparare. Pentru extragerea staniului, casiteritul trebuie în prealabil supus unei operații de îmbogățire, pînă cînd concentrația în SnO_2 crește pînă la 60%. Concentratul se încălzește apoi în cuptoare cu cărbune și fondant. Reacția de reducere este, în principiu, următoarea :



$$SnO_2 + 2C = Sn + 2CO$$

În urma topirii reducătoare a concentratelor de staniu rezultă un staniu brut, care conține și alte metale, și o zgură bogată în staniu. Staniul brut este supus rafinării, care se poate face după diferite procedee pirometalurgice și, în anumite cazuri, prin electroliză. Zgurile, care mai pot conține pînă la 25% Sn, sînt și ele prelucrate în scopul extragerii metalului.

Prelucrarea zgurilor, care sînt formate în cea mai mare parte din silicat de staniu, $SnSiO_3$, se poate face fie prin metoda reducerii, adică topire cu cărbune și var :

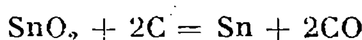


$$SnSiO_3 + CaO + C = Sn + CaSiO_3 + CO$$

fie prin metoda precipitării, adică topire cu deșeuri de fier și cărbune:



$$SnSiO_3 + Fe = FeSiO_3 + Sn$$

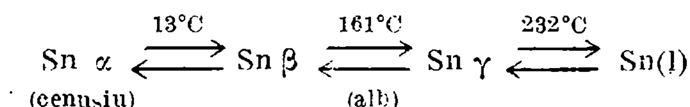


$$SnO_2 + 2C = Sn + 2CO$$

Staniul, fiind un metal foarte căutat, în multe țări lipsite de zăcăminte naturale el este recuperat din deșeurile care îl conțin (de exemplu cutiile vechi de conserve, care sînt confecționate din tablă de fier cositorită). Recuperarea staniului se face fie pe cale electrolitică, fie prin tratare cu clor, cînd se obține tetraclorura de staniu, $SnCl_4$, în stare de vapori.

Proprietăți fizice. Staniul este un metal alb, cu strălucire argintie. Frecat între degete lasă un miros neplăcut. Dintre toate metalele de uz comun, staniul are cea mai joasă temperatură de topire (231,8°C). Punctul lui de fierbere este foarte înalt (2 362°C) ; staniul se volatilizează însă de la 1 200°C.

Staniul se prezintă sub formă de mai multe modificații alotropice. Între 18 și 161°C are o structură cristalină tetragonală și densitatea 7,3 (*staniul* β). Peste 161°C are structura cristalină rombică și densitatea 6,6 (*staniul* γ). Sub 13°C, staniul devine pulverulent, de culoare cenușie, cu densitatea 5,7 (*staniul cenușiu* sau *staniul* α) :



$$\underset{(\text{cenușiu})}{Sn\,\alpha} \underset{}{\overset{13^\circ C}{\rightleftharpoons}} \underset{(\text{alb})}{Sn\,\beta} \overset{161^\circ C}{\rightleftharpoons} Sn\,\gamma \overset{232^\circ C}{\rightleftharpoons} Sn(l)$$

Transformările sînt reversibile.

Faptul că, uneori, cînd sînt menținute mai mult timp la temperaturi scăzute, obiectele de staniu se acoperă pe alocuri sau în întregime cu o pulbere cenușie — fenomen numit „ciuma staniului“ — se datorește tocmai transformării staniului obișnuit în staniu cenușiu. Deci, numai datorită unei transformări în structura metalului și nu unui atac din exterior se explică fărămițarea cu timpul a obiectelor de staniu. Tendința de a se

transforma în staniu cenușiu este cu atît mai mare, cu cît temperatura este mai joasă de 13,2°C.

Structura cristalină a staniului cenușiu este similară diamantului, însă cu constanta de rețea mai mare.

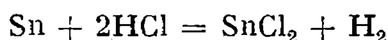
Bastonașele de staniu, cînd sînt îndoite, produc un zgomot, „strigătul staniului" datorită ruperii cristalelor metalului.

Staniul este foarte ductil și maleabil; el poate fi tras în fire și foi subțiri.

Proprietăți chimice. Staniul este stabil la aer. Încălzit la 200°C se oxidează la suprafață; la temperatură mai înaltă se transformă în bioxid de staniu.

Staniul se poate combina cu hidrogenul formînd hidrura de staniu, SnH_4, o combinație care s-a putut separa și menține un timp oarecare în vase închise. De asemenea se combină cu halogenii, sulful, seleniul, telurul, fosforul; cu azotul se combină numai indirect.

Staniul este atacat încet de acizii diluați; cu acidul clorhidric formează clorura stanoasă:



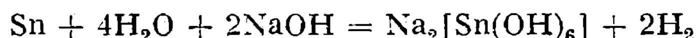
$$Sn + 2HCl = SnCl_2 + H_2$$

Cu acidul azotic concentrat reacționează energic formînd bioxidul de staniu hidratat. Cu acidul sulfuric concentrat reacționează mai lent, cu dezvoltare de SO_2:



$$Sn + 2H_2SO_4 = SnSO_4 + SO_2 + 2H_2O$$

Cu hidroxizii alcalini, la fierbere, formează *hidroxostanați* (IV), numiți pe scurt *stanați*:



$$Sn + 4H_2O + 2NaOH = Na_2[Sn(OH)_6] + 2H_2$$

Cu alte metale formează aliaje.

Întrebuințări. Staniul, nefiind toxic, se întrebuința înainte pentru confecționarea diferitelor vase și cupe pentru alimente și băuturi. Astăzi, cele mai mari cantități de staniu sînt folosite la cositorirea tablei necesare cutiilor de conserve și a unor acoperișuri.

Staniul se mai folosește la confecționarea unor vase de măsură, aparate industriale (retorte, serpentine, refrigerente) și la cositorirea vaselor de aramă. În industria alimentară se folosesc foițe de staniu pentru împachetat alimente (*staniol*). Staniul este foarte mult întrebuințat pentru lipirea metalelor. În acest caz se aliază cu plumbul.

Aliaje de staniu. Plumbul, cu care staniul se poate alia în orice proporție, îi conferă acestuia duritate și rezistență. Efect similar are cadmiul, cuprul, antimoniul și bismutul.

Dintre toate aliajele staniului, cel mai important este *aliajul de cositor pentru lipit*, care conține 20—80% plumb. *Compozițiile pentru lagăre*, numite și *aliaje antifricțiune*, mai conțin ca adaosuri, antimoniu și cupru. Aliajele de Sn-Cu se numesc *bronzuri* (v. „Cupru").

COMBINAȚIILE STANIULUI

Staniul poate forma atît compuși de staniu (IV), în care are funcție de metal tetravalent (formează cationi Sn^{4+}), dar mai ales funcție de nemetal (formează anioni), cum și compuși de staniu (II), în care are de obicei funcție de metal bivalent (formează cationi Sn^{2+}). De asemenea are tendința de a forma complecși în care intră în componență anionul complex.

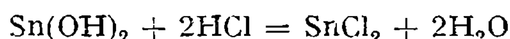
Ionii Sn^{2+} și Sn^{4+} sînt incolori în soluție; tot așa, și ionii complecși. Numai unele combinații ale staniului (II) sînt colorate (de exemplu SnS, care este brună, sau SnS_2, care este galbenă).

Combinațiile de staniu(II) au tendința de a trece în combinații de staniu (IV), ceea ce arată caracterul lor reducător.

COMBINAȚIILE STANIULUI CU OXIGENUL

Cu oxigenul staniul formează doi oxizi: oxidul de staniu, SnO, și bioxidul de staniu, SnO_2.

Oxidul de staniu, adică *oxidul de staniu*(II) sau *oxidul stanos*, SnO, este o pulbere brună sau cristale albastre-negre. El rezultă prin deshidratarea la 100°C a oxidului de staniu (II) hidratat, $SnO \cdot xH_2O$. Acesta este un precipitat coloidal, alb, care se obține cînd se tratează soluția unei săruri de Sn^{2+} cu un hidroxid alcalin. În mod obișnuit este considerat hidroxid și notat $Sn(OH)_2$. El reacționează cu acizii tari formînd săruri ale staniului (II), ca de exemplu:



$$Sn(OH)_2 + 2HCl = SnCl_2 + 2H_2O$$

iar cu hidroxizii alcalini formează *hidroxostanați*, ca de exemplu:



$$Sn(OH)_2 + NaOH = Na[Sn(OH)_3]$$

Prin urmare are caracter amfoter.

Din cauza tendinței de a trece în combinații ale staniului(IV), hidroxidul de staniu(II) și soluțiile de hidroxostanați(II) au putere reducătoare, proprietate pe care se bazează folosirea lor în imprimeria și vopsitoria textilă.

Bioxidul de staniu, adică *oxidul de staniu* (IV) sau *oxidul stanic*, SnO_2, este o pulbere albă, insolubilă în apă, acizi și alcalii. Industrial, se obține prin trecerea unui curent de aer peste staniu puternic încălzit.

Prin încălzire în curent de hidrogen trece în staniu metalic; prin încălzire în curent de clor formează tetraclorura de staniu.

Bioxidul de staniu este o anhidridă. Prin topire cu un hidroxid alcalin se obține o sare ușor solubilă în apă, *hidroxostanatul*(IV) de sodiu:



$$SnO_2 + 2NaOH + 2H_2O = Na_2[Sn(OH)_6]$$

Bioxidul de staniu se folosește ca adaos la fabricarea sticlelor, a emailurilor și smalțurilor, cărora le imprimă o culoare albă opacă. Bioxidul de staniu natural, casiteritul, este materia primă din care se extrage staniul.

Bioxidul de staniu hidratat obținut prin hidroliza la temperatură scăzută a unei sări de staniu(IV) în soluție (oxidul α) este ușor solubil în acizi sau baze, în timp ce bioxidul de staniu obținut prin hidroliza la temperatură ridicată sau prin acțiunea acidului azotic asupra metalului (oxidul β) este aproape inert. Studii cu raze X au arătat că ambele forme au aceeași structură, diferența de reactivitate fiind atribuită diferențelor între mărimea particulelor, naturii suprafețelor particulelor etc.

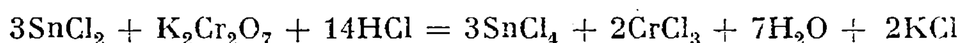
Stanații, uzual formulați ca metastanați, $M_2^ISnO_3 \cdot 3H_2O$, sînt în realitate hidroxostanați. Stanatul de potasiu, $K_2[Sn(OH)_6]$, este izomorf cu plumbatul de potasiu, $K_2[Pb(OH)_6]$, conținînd șase ioni OH^- dispuși octaedric în jurul atomului central.

SĂRURILE DE STANIU

Dintre sărurile de staniu, mai importante sînt clorurile și sulfura de staniu (IV).

Biclorura de staniu, adică *clorura de staniu* (II)) sau *clorura stanoasă*, $SnCl_2$, este o masă albă lucioasă care se obține prin tratarea staniului cu acid clorhidric gazos. Este ușor solubilă în apă, alcool, eter și alți dizolvanți organici; din soluția apoasă cristalizează sub formă de hidrați cristalini, $SnCl_2 \cdot 2H_2O$.

Clorura stanoasă este un reducător puternic; ea reduce sărurile ferice la săruri feroase, permanganații la săruri manganoase, cromații la săruri cromice etc.:

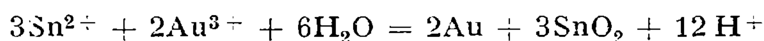


$$3SnCl_2 + K_2Cr_2O_7 + 14HCl = 3SnCl_4 + 2CrCl_3 + 7H_2O + 2KCl$$

Astfel, dacă la o cantitate mică de soluție clorhidrică de clorură stanoasă se adaugă, picurînd, o soluție de bicromat (sau cromat) de potasiu, soluția devine verde din cauza reducerii cromului de la numărul de oxidare +6 (în bicromat), la numărul de oxidare +3 (în clorura cromică).

De asemenea reduce unele metale din sărurile lor în soluție, de exemplu aurul sau argintul.

Dacă într-o soluție de clorură stanoasă (sau altă sare stanoasă) se adaugă cîteva picături de clorură de aur, apare o colorație purpurie (*„purpura lui Cassius“*). În urma reacției:



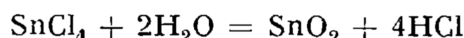
$$3Sn^{2+} + 2Au^{3+} + 6H_2O = 2Au + 3SnO_2 + 12H^+$$

se formează bioxid de staniu care rămîne în soluție în formă coloidală și adsoarbe aurul, care și el se găsește în soluție ca un sol de culoare purpurie. Prin urmare, „purpura lui Cassius“ rezultă prin adsorbția a doi coloizi. Ea este utilizată ca pigment în industria porțelanului.

Reacția este foarte sensibilă și poate fi utilizată pentru identificarea sărurilor de staniu (II).

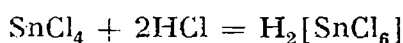
Tetraclorura de staniu, adică *clorura de staniu* (IV) sau *clorura stanică*, $SnCl_4$, se obține în industrie prin tratare cu clor a deșeurilor de tablă cosito-

rită. Este un lichid incolor care fumegă la aer și se dizolvă în apă cu dezvoltare de căldură. În soluție apoasă se produce hidroliza, conform reacției :



$$SnCl_4 + 2H_2O = SnO_2 + 4HCl$$

Bioxidul de staniu format rămîne în stare coloidală în soluție. Acidul clorhidric rezultat concomitent se adiționează la clorura stanică neintrată în reacție formînd *acidul hexaclorostanic* :



$$SnCl_4 + 2HCl = H_2[SnCl_6]$$

Dintre sărurile acestui acid, *hexaclorostanații*(IV) sau, pe scurt, *clorostanații*, $M^I_2[SnCl_6]$, mai important este clorostanatul de amoniu $[NH_4)_2[SnCl_6]$, folosit la imprimeria textilă ca mordant (*sarea Pink*).

Clorura de staniu (IV) este un acid Lewis puternic. Ea este întrebuințată pentru îngreunarea mătăsii și ca mordant în industria textilă, ca agent de clorurare, ca fumigen etc.

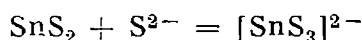
Bisulfura de staniu, adică *sulfura de staniu*(IV) sau *sulfura stanică*, SnS_2, se obține prin încălzirea unui amestec de amalgam de staniu sau staniu în foi, cu sulf, în prezență de clorură de amoniu. Se prezintă sub formă de fulgi galbeni-aurii, cristalizați în sistemul hexagonal, insolubili în acid clorhidric și acid azotic. Sub această formă este cunoscută ca „bronz de staniu" sau „aurum mosaicum", și întrebuințată pentru acoperirea obiectelor dîndu-le un aspect auriu.

Sulfura stanică rezultă și sub formă de precipitat galben, cînd se trece un curent de hidrogen sulfurat printr-o soluție a unei sări de staniu(IV). Sub această formă este solubilă în acid clorhidric la cald :

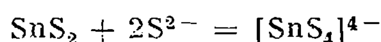


$$SnS_2 + 4HCl = SnCl_4 + 2H_2S$$

Sulfura stanică se dizolvă în soluții de sulfuri alcaline, cu care formează combinații complexe, *tiostanați*(IV) alcalini :



$$SnS_2 + S^{2-} = [SnS_3]^{2-}$$



$$SnS_2 + 2S^{2-} = [SnS_4]^{4-}$$

sau în soluții de hidroxizi alcalini, cu care formează un amestec de hidroxostanați(IV) și tiostanați(IV) :



$$3SnS_2 + 6OH^- = 2[SnS_3]^{2-} + [Sn(OH)_6]^{2-}$$

Aceste reacții sînt reversibile : prin acidularea soluției unui tiostanat precipită din nou sulfura stanică.

PLUMBUL, Pb

Răspîndire în natură. Plumbul se găsește mult răspîndit în natură sub formă de combinații. Cele mai însemnate minereuri de plumb sînt *galena* (sulfura de plumb, PbS), *ceruzitul* (carbonatul de plumb, $PbCO_3$),

care este un produs de descompunere a galenei, ca şi *anglezitul* (sulfatul de plumb, $PbSO_4$).

Zăcăminte bogate de combinaţii de plumb se găsesc în Australia, Canada, R.F.G., R.D.G. şi U.R.S.S. Ţara noastră are o însemnată producţie de plumb pe bază de zăcăminte bogate de galenă, la Satul Mare şi Ruşchiţa, şi de ceruzit, la Ocna de Fier, Rodna Veche, Rusca Montană, Cîrlibaba etc.

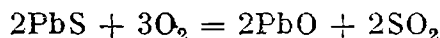
Aproape totdeauna minereurile de plumb sînt polimetalice, adică conţin şi alte metale, de exemplu zinc.

Plumbul este produsul final al celor trei serii radioactive; deoarece masa atomică a plumbului din minerale radioactive variază, valoarea ei indică originea plumbului (v. „Radioactivitatea").

Preparare. Plumbul se extrage din galenă. În prealabil, aceasta trebuie îmbogăţită, ceea ce se face de obicei prin flotaţie (v. „Metale").

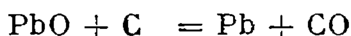
Extragerea plumbului din galenă se face după trei procedee.

Procedeul prin prăjire şi reducere constă în trecerea unui curent de aer printr-un cuptor în care se găseşte galena. În prima etapă, prin prăjire, la 500—600°C, sulfura de plumb este transformată în oxid de plumb:

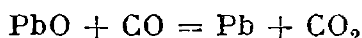


$$2PbS + 3O_2 = 2PbO + 2SO_2$$

care în a doua etapă a procesului, în furnale, la 1 400—1 500°C, este redus cu cocs şi cu oxidul de carbon format prin arderea cocsului:

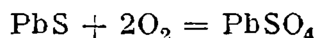


$$PbO + C = Pb + CO$$



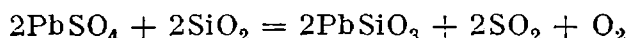
$$PbO + CO = Pb + CO_2$$

Curentul de aer insuflat în cuptor trebuie astfel potrivit, încît sulfura să nu fie oxidată pînă la sulfat:



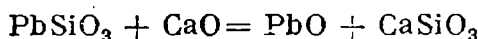
$$PbS + 2O_2 = PbSO_4$$

deoarece, în etapa de reducere, sulfatul va trece din nou în sulfură de plumb. Pentru a împiedica această reacţie se adaugă bioxid de siliciu:

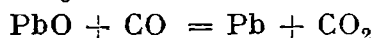


$$2PbSO_4 + 2SiO_2 = 2PbSiO_3 + 2SO_2 + O_2$$

Silicatul de plumb format nu este redus direct de către cocs; datorită oxidului de calciu adăugat concomitent se formează întîi oxid de plumb, care reacţionează apoi cu oxidul de carbon:

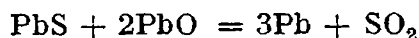


$$PbSiO_3 + CaO = PbO + CaSiO_3$$

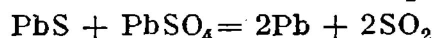


$$PbO + CO = Pb + CO_2$$

Procedeul prin prăjire şi reacţie se aplică minereurilor bogate în plumb şi sărace în silice. În prima etapă, numai o parte din sulfură este prăjită la oxid de plumb. În a doua etapă, restul de sulfură de plumb reacţionează cu oxidul de plumb (şi sulfatul de plumb eventual format), la temperatura de 800—900°C, în absenţa aerului:



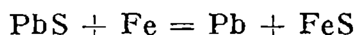
$$PbS + 2PbO = 3Pb + SO_2$$



$$PbS + PbSO_4 = 2Pb + 2SO_2$$

Bioxidul de sulf rezultat este folosit la fabricarea acidului sulfuric.

Procedeul prin precipitare, care constă în tratarea sulfurii de plumb cu fier (obținut prin reducerea oxidului de fier cu cocs, introduşi concomitent în cuptor):



$$PbS + Fe = Pb + FeS$$

are aplicație mai limitată.

Plumbul obținut, indiferent de metodă, conține ca impurități: arsen, antimoniu, staniu, zinc, cupru etc., care îi modifică proprietățile. De aceea, el trebuie rafinat. Plumbul pur, necesar fabricării acumulatoarelor şi diferiților pigmenți, se obține prin rafinare electrolitică.

Dacă între impuritățile plumbului se găseşte argint în cantități mai mari (pînă la 1%), extragerea lui constituie un procedeu de obținere a argintului.

În țara noastră, plumbul se obține din galenă la Combinatul chimico-metalurgic Gh. Gheorghiu-Dej din Baia Mare. O instalație de extracție concomitentă a zincului şi plumbului a intrat recent în funcție la combinatul chimico-metalurgic Copşa Mică.

Proprietăți fizice. Plumbul este un metal cu luciu cenuşiu-albăstrui în tăietură proaspătă; la aer se acoperă însă imediat cu un strat de oxid de culoare cenuşie. Este maleabil şi ductil şi se poate tăia cu cuțitul, fiind cel mai moale dintre metalele grele. Pe hîrtie lasă urme, din care cauză s-a întrebuințat înainte vreme pentru scris. Mici cantități din alte metale (Fe, Zn, Cu) fac plumbul fărîmicios; antimoniul îi măreşte duritatea.

Plumbul are o slabă conductibilitate termică şi electrică.

Dacă se separă plumbul din sărurile sale (din azotat sau acetat), fie electrolitic, fie cu zinc, se formează ace lungi octaedrice. Astfel, dacă într-o soluție de acetat de plumb se introduce o tablă de zinc, după un timp, aceasta se acoperă cu cristale de plumb, care îi dau un aspect de arbore („arborele lui Saturn").

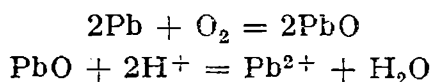
Proprietăți chimice. Încălzit la aer, plumbul în stare de pulbere devine piroforic.

Plumbul topit se acoperă la suprafață cu un strat de oxid, care la încălzire mai îndelungată trece în litargă, PbO, de culoare galbenă, iar apoi, cînd aerul este în cantitate suficientă, în miniu, Pb_3O_4, de culoare roşie.

Plumbul se combină şi cu halogenii, cu sulful, seleniul şi cu telurul.

Deşi plumbul este aşezat înaintea hidrogenului în seria tensiunilor electrochimice, el nu este în general atacat de acizi diluați, datorită formării la suprafață a unei pelicule insolubile protectoare; astfel, în contact cu acidul sulfuric se formează un strat de sulfat de plumb, $PbSO_4$, insolubil în acid concentrat (proprietate importantă, pentru întrebuințarea plumbului în industria acidului sulfuric „de cameră").

În prezența aerului, plumbul poate fi atacat însă şi de acizii diluați, cînd se formează oxid de plumb, care apoi trece în sarea respectivă:



$$2Pb + O_2 = 2PbO$$

$$PbO + 2H^+ = Pb^{2+} + H_2O$$

şi chiar de apă, cu care formează hidroxid de plumb:



$$2Pb + O_2 + 2H_2O = 2Pb(OH)_2$$

Dacă apa de ploaie conţine dizolvată o cantitate suficientă de aer şi bioxid de carbon, ea atacă plumbul la suprafaţă, formînd un carbonat bazic de plumb, care se dizolvă în apă; apa de izvoare şi de rîuri, care conţine şi sulfaţi în soluţie, formează pe suprafeţele de plumb un strat superficial de sulfat de plumb insolubil, care împiedică atacul ulterior al plumbului. Din cauza acestei comportări, plumbul foloseşte la confecţionarea conductelor de apă potabilă.

Plumbul este atacat de hidroxizi alcalini, rezultînd plumbaţi(II).

Proprietăţi biologice. Plumbul, fie ca atare, fie în combinaţii, are o acţiune otrăvitoare asupra organismului.

Otrăvirile cu plumb, numite „saturnism", se recunosc după paloarea feţei, căderea dinţilor, a părului, dureri musculare, colici, paralizii. Ele se observă mai ales la lucrătorii din tipografii, care lucrează cu litere de plumb, la cei care lucrează la conducte, la cei care lucrează cu pigmenţi de plumb etc. De aceea, pentru asemenea activităţi trebuie luate măsuri de protecţia muncii.

Întrebuinţări. Plumbul este unul din metalele cele mai întrebuinţate. Din el se confecţionează conducte de apă, camere de plumb şi instalaţii auxiliare în industria acidului sulfuric, căptuşeli antiacide pentru aparate şi rezervoare în care se păstrează lichide acide şi gaze agresive, cămăşi pentru îmbrăcarea cablurilor electrice etc.

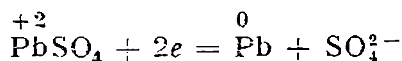
Deoarece absoarbe bine radiaţiile γ, plumbul se utilizează pentru plăci de protecţie faţă de aceste radiaţii, atunci cînd se lucrează cu substanţe radioactive; de asemenea, pentru protecţia acelora care lucrează cu aparate Roentgen.

Cantităţi mari de plumb sînt folosite la fabricarea electrozilor pentru acumulatoare electrice.

În *acumulatoare*, energia electrică este transformată în energie chimică, şi invers; deci, la funcţionarea acumulatorului se deosebesc: încărcarea şi descărcarea.

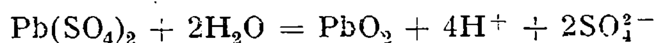
Acumulatorul cu plăci de plumb este alcătuit, în principiu, din doi electrozi formaţi dintr-o reţea de plumb.

La anod, spaţiile reţelei sînt umplute cu bioxid de plumb, PbO_2, iar la catod cu plumb spongios. Electrozii sînt introduşi într-o soluţie de acid sulfuric de 22 — 28%; ei se acoperă imediat cu un strat de sulfat de plumb. Cînd electrozii sînt legaţi de o sursă de curent continuu, adică se procedează la *încărcarea* acumulatorului, atunci la polul negativ, electronii din sursa electrică reduc sulfatul de plumb la plumb metalic:



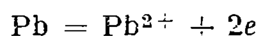
$$\overset{+2}{Pb}SO_4 + 2e = \overset{0}{Pb} + SO_4^{2-}$$

La catod, prin cedare de electroni, plumbul trece de la numărul de oxidare + 2, la numărul de oxidare + 4, adică sulfatul de plumb (II) trece în sulfat de plumb (IV), care este solubil în apă şi hidrolizează; ca rezultat al hidrolizei se formează bioxid de plumb şi acid sulfuric:



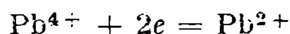
$$Pb(SO_4)_2 + 2H_2O = PbO_2 + 4H^+ + 2SO_4^{2-}$$

În timpul funcţionării acumulatorului, sensul curentului este inversat, adică se produce *descărcarea*; o parte din plumbul metalic de pe catod trece în soluţie sub formă de ioni Pb^{2+}



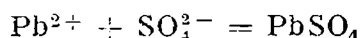
$$Pb = Pb^{2+} + 2e$$

Electronii trec la anod, unde reduc plumbul de la numărul de oxidare + 4 la numărul de oxidare + 2 :



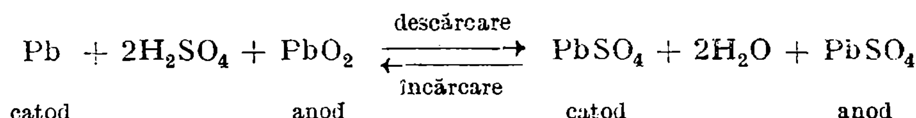
$$Pb^{4+} + 2e = Pb^{2+}$$

Ionii Pb^{2+} formați pe ambii electrozi se combină cu ionii SO_4^{2-} din soluție și formează sulfat de plumb, insolubil :



$$Pb^{2+} + SO_4^{2-} = PbSO_4$$

În rezumat, procesul chimic din acumulator poate fi redat prin ecuația :



$$\underset{\text{catod}}{Pb} + 2H_2SO_4 + \underset{\text{anod}}{PbO_2} \underset{\text{încărcare}}{\overset{\text{descărcare}}{\rightleftarrows}} \underset{\text{catod}}{PbSO_4} + 2H_2O + \underset{\text{anod}}{PbSO_4}$$

De aici provine denumirea de *teoria dublei sulfatării*, prin care se explică procesul.

Aliaje de plumb. Plumbul fiind foarte moale se aliază de obicei cu antimoniul. Aliajele Pb-Sb, care conțin 0,3—30% Sb, numite *plumb antimonos* sau *plumb tare*, spre a fi diferențiate de plumbul moale, adică de plumbul pur, se întrebuințează pentru confecționarea de gloanțe, plăci de acumulator etc. La lipirea metalelor grele și a aliajelor lor se folosesc *aliajele de cositor pentru lipit* (10—80% Pb, 20—90% Sn). Alte aliaje de plumb mult utilizate sînt : *aliajele tipografice* (65% Pb, 5—20% Sb, 2—7% Sn), *compozițiile pentru lagăre* (71—77% Pb, 11—18% Sb, 6—8% Sn, eventual 1—6% Cu) etc. Cu mercurul, plumbul formează *amalgame.*

COMBINAȚIILE PLUMBULUI

În combinațiile sale, plumbul are numărul de oxidare + 2 și + 4, combinațiile plumbului(IV) fiind mai puțin stabile.

Combinațiile de plumb(II) sînt de obicei ionice, adică săruri ale ionului Pb^{2+}, care se aseamănă cu sărurile ionului Sn^{2+}. Ele au tendința să adiționeze oxid sau hidroxid de plumb formînd săruri bazice [de exemplu carbonatul bazic de plumb $Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$].

Combinațiile plumbului (IV) sînt de obicei covalente și se aseamănă cu combinațiile analoge ale staniului, germaniului și siliciului. Astfel, plumbul(IV) formează cu hidrogenul o combinație volatilă, *hidrura de plumb*, PbH_4, cum și combinații cu radicali organici, *alchilii de plumb*, PbR_4 [de exemplu tetraetilul de plumb, $Pb(C_2H_5)_4$].

Ca ioni pozitivi, plumbul (IV) apare numai în soluții apoase, în concentrații reduse, însă are tendință să formeze cu ionii în exces anioni complecși. (De exemplu de la tetraclorura de plumb, $PbCl_4$, derivă ionul cloroplumbat, $[PbCl_6]^{2-}$.)

Tendința sărurilor de plumb (IV) să treacă în săruri de plumb (II) este mai mare decît la staniu, din care cauză sărurile de plumb (II) nu sînt reducătoare, cum sînt cele de staniu (II) ; în schimb, combinațiile plumbului (IV) au caracter oxidant.

COMBINAȚIILE PLUMBULUI CU OXIGENUL

Cu oxigenul, plumbul formează: oxidul de plumb, PbO, bioxidul de plumb, PbO_2, și miniul, Pb_3O_4.

Oxidul de plumb sau *oxidul de plumb* (II), PbO, este o pulbere galbenă-roșiatică, ce se obține industrial pe cale uscată, prin trecerea aerului peste plumb topit, sau pe cale umedă, prin fierberea hidroxidului de plumb cu hidroxid de sodiu. Se prezintă în două modificații: una roșie (α) care cristalizează în sistemul tetragonal (*litarga*), și una galbenă (β), care cristalizează în sistemul rombic (*masicot*). Temperatura de transformare a celor două modificații nu este bine cunoscută.

Prin încălzire la aer, oxidul de plumb trece în miniu. Unii reducători, cum sînt hidrogenul, carbonul, oxidul de carbon, îl reduc la plumb metalic.

Oxidul de plumb este insolubil în apă. El are caracter amfoter, însă predomină caracterul bazic: reacționează ușor cu acizii formînd săruri, iar dintre baze reacționează numai cu hidroxizii alcalini concentrați formînd hidroxoplumbați(II).

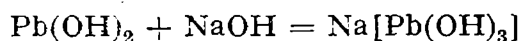
Oxidul de plumb este utilizat pentru fabricarea sticlelor speciale de plumb (cristal, flint, strass), a glazurilor, în ceramică, a vernisurilor, vopselelor etc. cum și la prepararea unor săruri de plumb.

Oxidul de plumb hidratat, $PbO \cdot xH_2O$, considerat în mod obișnuit *hidroxid de plumb* (II) și notat $Pb(OH)_2$, rezultă prin tratarea sărurilor de plumb(II), solubile, cu hidroxizi alcalini. Deshidratat, trece în oxid de plumb, roșu sau galben, după cum deshidratarea s-a făcut la 100°C sau la temperaturi mai mici. Ca și hidroxidul de staniu, are caracter amfoter. Reacționează cu acizi tari formînd săruri de plumb (II), ca de exemplu:



$$Pb(OH)_2 + 2HNO_3 = Pb(NO_3)_2 + 2H_2O$$

iar cu hidroxizii alcalini formează hidroxoplumbați(II):

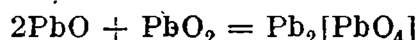


$$Pb(OH)_2 + NaOH = Na[Pb(OH)_3]$$

Bioxidul de plumb sau *oxidul de plumb* (IV), PbO_2, se obține prin oxidarea unei sări de plumb (II), cu un hipoclorit alcalin sau clorură de var, sau pe cale electrolitică. Este o pulbere brună insolubilă în apă. Prin topire cu hidroxizi alcalini formează *hexahidroxoplumbați*, $M^I_2[Pb(OH)_6]$.

Prin încălzire, bioxidul de plumb se descompune în oxid de plumb și oxigen (este oxidant). Frecat cu substanțe inflamabile, cum este fosforul roșu sau sulful, le aprinde. De aceea se adaugă ca oxidant în compoziția chibriturilor.

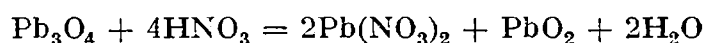
Miniul, Pb_3O_4, poate fi considerat ca rezultat prin combinarea oxidului de plumb cu bioxidul de plumb:



$$2PbO + PbO_2 = Pb_2[PbO_4]$$

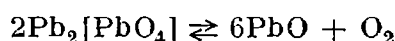
adică ar fi un *tetroxoplumbat* (IV) *de plumb* (II). Dovadă că conține un atom de plumb (IV) și doi atomi de plumb (II) este faptul că prin tratare

cu acid azotic se transformă într-un amestec de azotat de plumb (II) şi bioxid de plumb:



$$Pb_3O_4 + 4HNO_3 = 2Pb(NO_3)_2 + PbO_2 + 2H_2O$$

Miniul se obţine prin încălzirea oxidului de plumb, în curent de aer la circa 500°C. Este o pulbere de culoare roşie intensă, insolubilă în apă şi în dizolvanţi organici. Peste 585°C se descompune:



$$2Pb_2[PbO_4] \rightleftarrows 6PbO + O_2$$

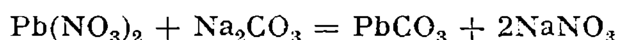
Miniul este foarte mult utilizat în pictură pentru culoarea lui roşie intensă, în industrie pentru vopsele de ulei (care protejează obiectele metalice pe care sînt aplicate), la prepararea unor chituri, la fabricarea de linoleum, în industria cauciucului şi explozivilor, a bateriilor electrice, în metalurgie, medicină etc.

SĂRURILE DE PLUMB

Dintre sărurile de plumb, mai importante sînt cele ale plumbului (II). Ele se obţin de obicei din oxid de plumb sau plumb metalic. Prin tratare cu acid azotic sau acid acetic se formează azotatul sau acetatul de plumb, care sînt săruri solubile. Sărurile de plumb insolubile se obţin din săruri de plumb solubile (azotat sau acetat) prin reacţii de dublu schimb.

Acetatul de plumb(II), $Pb(CH_3COO)_2$, este un produs cristalin, cu gust dulceag (de unde şi numele de zahăr de plumb), foarte toxic. Dacă în soluţiile apoase de acetat de plumb se introduc cantităţi de oxid de plumb rezultă *acetaţi bazici*, ca de exemplu $Pb(OH)(CH_3COO)$. Acetatul de plumb este folosit în industria textilă (imprimerie şi vopsitorie), cum şi în medicină.

Carbonatul de plumb (II), $PbCO_3$, se găseşte în natură sub forma mineralului *ceruzit*. Se poate prepara prin trecerea unui curent de bioxid de carbon printr-o soluţie diluată de acetat de plumb sau prin tratarea unei sări solubile de plumb cu carbonat de amoniu sau de sodiu:



$$Pb(NO_3)_2 + Na_2CO_3 = PbCO_3 + 2NaNO_3$$

Carbonatul de plumb este o substanţă albă, cristalină, foarte puţin solubilă în apă. Prin încălzire se descompune în oxid de plumb şi bioxid de carbon.

Carbonatul bazic de plumb, $Pb(OH)_2 \cdot 2PbCO_3$, se prepară prin diferite metode care se bazează în principiu pe acţiunea bioxidului de carbon asupra acetaţilor bazici solubili, rezultaţi la rîndul lor prin atacarea plumbului cu acid acetic şi aer.

Este o pulbere albă, amorfă, care cu uleiul de in formează vopsele cu o bună putere de acoperire. Aceste vopsele prezintă însă inconvenientul că sînt toxice, iar cu urmele de hidrogen din atmosferă formează sulfura de plumb, PbS, neagră.

Sulfatul de plumb(II), $PbSO_4$, se găsește în natură sub forma mineralului *anglezit*. Se prepară tratînd săruri de plumb solubile cu acid sulfuric diluat. Este o substanță albă, practic insolubilă în apă.

Sulfura de plumb(II), PbS, se găsește în natură sub formă de *galenă*, cristale octaedrice sau cubice de culoare cenușie, cu luciu metalic. Se poate prepara prin încălzirea plumbului în vapori de sulf sau, sub formă de precipitat negru, prin tratarea unei sări de plumb solubile cu hidrogen sulfurat.

Prin încălzire în aer, sulfura de plumb este oxidată la sulfat de plumb și oxid de plumb, reacție care stă la baza obținerii plumbului.

Prin încălzire în curent de hidrogen, sulfura de plumb este redusă la metal. Acidul clorhidric concentrat descompune sulfura de plumb cu degajare de hidrogen sulfurat. Acidul azotic diluat o oxidează la sulf :



$$3PbS + 8HNO_3 = 3Pb(NO_3)_2 + 2NO + 3S + 4H_2O$$

Cristalele de sulfură de plumb sînt folosite în radiofonie.

28

NOȚIUNI GENERALE DESPRE METALE

Datorită proprietăților pe care le prezintă, metalele și aliajele lor ocupă un loc primordial în dezvoltarea economiei unei țări; ele constituie baza de materie primă valoroasă pentru industria constructoare de mașini și pentru alte ramuri industriale.

METALE

STRUCTURA METALELOR

Metalele în stare solidă manifestă proprietăți care le deosebesc de celelalte elemente în stare solidă. Aceste proprietăți sînt o consecință a structurii lor.

Structura cristalină a metalelor. Spre deosebire de nemetale, la metale în stare solidă, atomii de sodiu, de calciu, de aluminiu, de titan etc. nu sînt învecinați de unul, respectiv doi, trei sau patru atomi, în număr corespunzător valențelor lor, ci de un număr mult mai mare de atomi. Metalele cristalizează astfel, încît fiecare atom este înconjurat de numărul maxim de atomi pe care îi permite geometria cristalului respectiv pentru ca întreg ansamblul să ocupe cel mai mic volum posibil.

Există două structuri metalice în care atomii sînt așezați cît mai compact, și anume structura cubică compactă și structura hexagonală compactă. În aceste structuri compacte, fiecare atom este învecinat imediat de 12 atomi la distanță egală, adică are numărul de coordinație 12 (în afară de acești atomi, mai este înconjurat și de o altă serie de atomi, dar la distanță cu 41% mai mare). În rețeaua cubică centrată intern, fiecare atom este învecinat de alți opt atomi, la distanță egală (cum și de alți șase atomi, la o distanță cu 15% mai mare).

Majoritatea metalelor cristalizează în structuri compacte (din 52 metale, 32 au asemenea structuri).

Există unele metale care cristalizează în mai multe forme polimorfe.

Teoria stării metalice. Unele proprietăți ale metalelor, în special conductibilitatea electrică, au fost explicate de teoria electromagnetică clasică prin existența unor electroni liberi (un „gaz electronic“) în metale. După această teorie, un metal în stare solidă este alcătuit dintr-o matrice (rețea cristalină) de ioni pozitivi prin care se mișcă (difuzează) un număr de electroni mobili („liberi“).

Sînt însă observații în neconcordanță cu această teorie. Astfel, dacă în metal ar exista electroni liberi, aceștia ar trebui să se comporte ca moleculele unui gaz într-un spațiu dat. Or, „gazul electronic“ al unui metal are alt conținut caloric decît ar corespunde teoriei clasice a gazelor.

Explicarea și chiar determinarea nu numai a conductibilității metalelor, a fenomenului de termoelectricitate, a emisiei de electroni din filamente încălzite, și chiar și a altor fenomene, a fost însă posibilă prin aplicarea concepțiilor mecanicii cuantice.

Teoria stării solide, cunoscută ca *teoria benzii solidelor*, consideră că, spre deosebire de atomul izolat, în care electronii ocupă anumite nivele de energie, la atomii cuprinși în cristalul solid, aceste nivele de energie nu mai sînt distincte, ci înlocuite prin benzi de energie formate din nivele foarte strînse laolaltă, care pot fi ocupate de electroni. La atomul unui metal, benzile inferioare sînt complete, adică toți orbitalii sînt ocupați, pe cînd banda exterioară, numită și *banda de conductibilitate*, este ocupată numai parțial de electroni.

În starea normală (la 0°K), electronii se găsesc numai în acele benzi de energie care corespund nivelelor de energie ocupate de electroni în atomul izolat cînd acesta este de asemenea în stare normală.

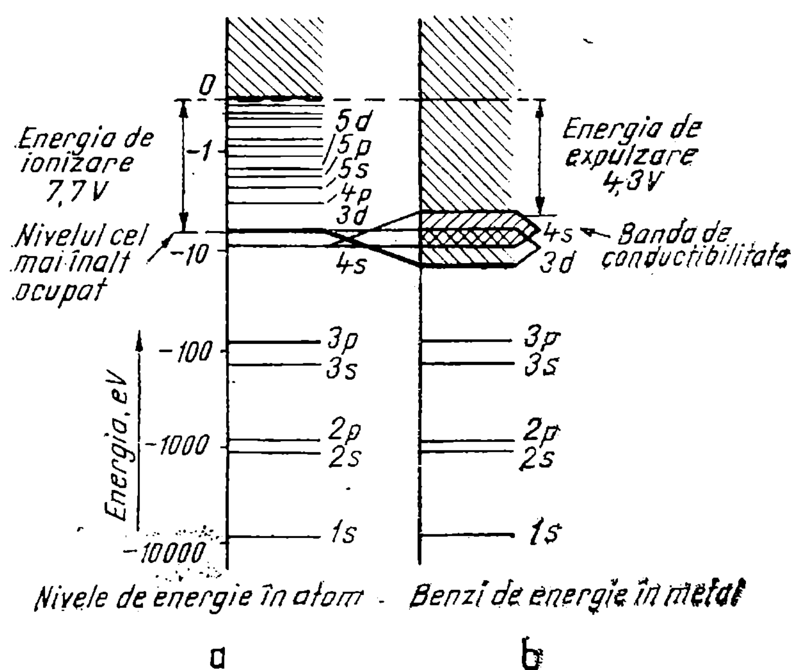


Fig. 172. Nivelele de energie în atomul izolat de cupru (*a*) și în cupru metalic (*b*). (După H. J. Emeléus și J. S. Anderson.)

În fig. 172 se arată drept exemplu nivelele de energie în atomul izolat de cupru și într-un atom din cuprul metalic.

În stare fundamentală, atomul de cupru are pe ultimul strat electronic — stratul *N* — un singur electron; acesta se găsește pe orbitalul (nivelul de energie) 4*s*. În exteriorul orbitalului 4*s* se găsesc nivele de energie pe care pot fi promovați electronii atomului cînd aceștia se vor găsi în stare excitată.

Cînd atomii de cupru sînt cuprinși în rețeaua metalică, nivelul de energie 4*s* este extins într-o bandă de energie alcătuită dintr-un număr mare de nivele de energie așezate strîns laolaltă. La fel este și nivelul de energie 3*d*, în timp ce celelalte nivele inferioare de energie nu sînt influențate. În același mod sînt strînse în benzi și nivelele de energie superioare nivelului 4*s* (care în starea

fundamentală a atomului nu sînt ocupate) așa încît ar putea fi ocupate de electroni ai atomului de cupru, atunci cînd aceștia vor primi energie în plus.

Ca urmare a existenței benzilor de energie, pentru a expulza electroni din metal este necesară o energie mai mică decît energia de ionizare a atomului izolat. Astfel, pe cînd energia de ionizare a atomului de cupru este 7,7 eV, pentru expulzarea unui electron din cuprul metalic sînt necesari numai 4,3 eV.

Pentru ca să aibă loc transport de electricitate (sau căldură) prin metal, este necesar ca o parte din nivelele superioare de energie din benzi să nu fie ocupate cu electroni, pentru ca prin acceptare de energie dinafară, electronii să poată fi promovați pe aceste nivele superioare de energie (ceea ce nu ar fi posibil cînd acestea sînt ocupate cu electroni). Dacă numai jumătate din nivelele de energie ale unei benzi sînt ocupate cu electroni, atunci cealaltă jumătate poate fi ocupată de elctroni cu energie mărită (primită dinafară). De aceea, prin aplicarea unei tensiuni electrice, practic toți electronii care mai au loc în bandă, căpătînd un surplus de energie, pot contribui la trecerea curentului electric. Dacă mai mult de jumătate din nivelele de energie sînt însă ocupate, atunci și numărul de electroni care pot contribui la conducerea curentului este mai mic decît atunci cînd numai jumătate din nivele sînt ocupate; la fel, cînd mai puțin de jumătate din nivele sînt ocupate. Prin urmare, conductibilitatea electrică a unni metal depinde de numărul de electroni care pot ocupa nivelele de energie neocupate încă, adică de *numărul efectiv de electroni ai metalului*, n_{ef}, și nu de numărul total de electroni care pot difuza în unitatea de volum.

Cînd benzile de electroni ale unui solid sînt complet ocupate cu electroni, adică nu conțin nivele disponibile pentru electroni, substanța respectivă este un *neconductor*. Este cazul solidelor nemetalice, ca de exemplu diamantul, siliciul, sulful, ai căror atomi au octetul completat prin formarea legăturilor covalente cu atomi învecinați.

Pentru ca un neconductor să devină conductor de electricitate trebuie ca un electron (sau mai mulți electroni) să fie ridicat într-o bandă superioară, unde sînt la dispoziție mai multe nivele vacante. Electronii trecuți în banda superioară, cum și cei rămași în banda din care provin (care bandă deci nu mai este complet ocupată) pot prelua transportul curentului. Însă, transferul unui electron dintr-o bandă în alta necesită o cantitate foarte mare de energie. În unele cazuri este suficientă energia unui foton al luminii vizibile sau o radiație ultravioletă, ca să excite în acest sens electronii din banda de conductibilitate, substanța respectivă devenind, sub acțiunea luminii, un conductor de electricitate. Asemenea substanțe, ca, de exemplu, seleniul, se numesc *fotoconductoare*. Ele fac parte din clasa *semiconductoarelor*.

Semiconductoarele sînt substanțe neconductoare în condiții obișnuite, dar care, în condiții speciale, pot dobîndi conductibilitate electrică, deși mai mică decît a metalelor.

La semiconductoare, conductibilitatea crește o dată cu creșterea temperaturii, deoarece numărul de electroni care pot trece în banda de

energie superioară devine mai mare. Cu cît este mai mare distanța între banda care conține electronii excitabili și banda în care aceștia pot fi transferați, cu atît este mai mic numărul de electroni care, la o anumită ridicare de temperatură, pot fi trecuți de la o bandă la alta. La o distanță prea mare între aceste două benzi nu se mai manifestă conductibilitate în cristalul respectiv. Prin urmare, între conductoare și semiconductoare este numai o diferențiere cantitativă și între ele nu se poate face o delimitare netă.

Se consideră neconductoare elementele ale căror tensiuni de excitare minimă sînt mai mari de 6 eV, semiconductoare cele ale căror tensiuni, de excitare minime sînt aproximativ de 6 eV și conductoare (metale), elementele ale căror tensiuni de excitare minime sînt mai mici de 6 eV.

La unele semiconductoare, conductibilitatea se datorește prezenței unor urme de impurități introduse în mod special. Astfel germaniul (sau siliciul) în stare pură nu conduce curentul electric, avînd o structură similară diamantului : fiecare atom este legat prin covalențe cu patru atomi vecini. Dacă germaniul este însă cristalizat dintr-o topitură ce conține o cantitate mică de substanță simplă ai cărei atomi conțin cinci electroni de valență, de exemplu arsenul, aceasta se încorporează în rețeaua germaniului.

Din cei cinci electroni de valență ai atomului de arsen, patru electroni formează legături covalente cu atomii de germaniu înconjurători, iar al cincilea formează un nivel de energie intermediar benzilor de energie ale germaniului, favorizînd astfel promovarea electronilor în banda superioară. În modul acesta germaniul devine un semiconductor cu impuritate de tip *n*, purtătorii de curent avînd sarcină negativă.

În cristalul de germaniu se pot încorpora și substanțe ai căror atomi conțin trei electroni de valență, de exemplu galiul. Acesta are un orbital electronic vacant ce va fi ocupat de un electron provenit de la un atom de germaniu vecin, care devine un ion pozitiv de germaniu ; golul format este însă imediat completat cu un electron provenit de la următorul atom de germaniu, și așa mai departe. Rezultatul este echivalent cu un curent purtat de ioni pozitivi ; ca urmare germaniul devine un semiconductor cu impuritate de tip *p*.

Într-un semiconductor care conține două regiuni preparate diferit (de tipul *p* și tipul *n*), la limita de cuplare a acestor regiuni (*joncțiunea p-n*) difuziunea sarcinilor negative (deplasarea electronilor) și difuziunea sarcinilor pozitive (deplasarea golurilor) ajung la o stare de echilibru dinamic. Din acest moment semiconductorul se comportă ca un conductor cu sarcini libere pozitive și negative.

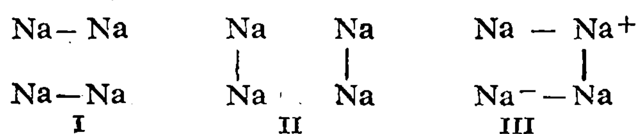
După tensiunea exterioară aplicată unei joncțiuni *p-n* a semiconductorului, acesta se comportă fie ca un conductor cu rezistență foarte mică (lasă să treacă un curent de intensitate mare), fie ca un conductor cu rezistență foarte mare (lasă să treacă un curent de intensitate mică), fie ca o diodă redresoare (lasă să treacă numai un sens de alternanțe).

Însuşirile semiconductoarelor au permis rezolvarea unor probleme tehnice de mare importanţă, ca de exemplu confecţionarea de redresoare de curent alternativ, înlocuirea tuburilor electronice în aparatele de radio şi de amplificare, în aparatele pentru automatizarea proceselor industriale etc.

Semiconductoarele sînt folosite din ce în ce mai mult pentru confecţionarea de *tranzistori*. Aceştia sînt preparaţi astfel încît pot îndeplini funcţii de triodă.

La noi în ţară se fabrică semiconductoare la Întreprinderea de piese de radio şi semiconductoare de la Băneasa — Bucureşti.

Teoria lui Pauling asupra metalelor. În metal, numărul de atomi care înconjoară un metal în reţeaua cristalină este mai mare decît numărul electronilor de valenţă ai metalului respectiv. Ţinînd seamă de aceasta, L. Pauling presupune că la formarea legăturilor dintre atomi, în metal, covalenţele obişnuite sînt în rezonanţă între toate perechile de atomi echivalenţi. Aceasta se datoreşte trecerii unuia dintre electroni de la un atom la altul vecin, ceea ce duce la o stabilitate mai mare a metalului. De exemplu, sodiul în stare metalică are fiecare atom înconjurat de alţi opt atomi. Fiecare atom de sodiu, avînd un electron, poate forma o legătură prin o pereche de electroni, cu un atom vecin lui. Aceste legături nu sînt însă rigide; ele se desfac şi se formează din nou între diferitele perechi de atomi vecini. De aceea se consideră că ele sînt în rezonanţă (adică sînt intermediare) între diferitele poziţii alternative de tipul:



Pauling consideră că, în cazul metalelor, o parte din atomi pot forma două covalenţe (III), adică pot accepta mai mulţi electroni decît pot cuprinde orbitalii lor $3s$; *disponibilitatea în atom a unui asemenea orbital adiţional pentru a accepta electroni este o condiţie necesară pentru formarea structurii metalice.* La sodiu există un asemenea orbital pentru legături provenite de la orbitali hibrizi $3s3p$ şi nu de la orbitalul $3d$ din starea fundamentală a atomului.

Dacă un atom avînd z electroni de valenţă este înconjurat de N atomi direct învecinaţi (adică are numărul de coordinaţie N), atunci fiecare legătură formată în metal are un *ordin* (*număr*) *de legătură* mediu $n = z/N$. Astfel, la metalele alcaline, ai căror atomi posedă un electron de valenţă şi sînt înconjuraţi de cîte opt atomi vecini, legăturile dintre atomi sînt slabe, de ordinul 1/8. Tăria legăturilor interatomice determină proprietăţile metalului, ca de exemplu: duritatea sau punctul de topire. De aceea, metalele alcaline sînt moi, au puncte de topire joase şi densitate mică (sub 1,0).

Cu cît atomii metalelor au mai mulţi electroni de valenţă, cu atît numărul legăturilor pe care le pot forma cu atomii învecinaţi este mai

mare. Astfel, considerînd secvenţa elementelor: potasiu, calciu, scandiu, titan, vanadiu, crom se observă corelaţia între valenţă şi proprietăţi: duritatea şi densitatea cresc, punctele de topire şi de fierbere devin mai ridicate, căldura de topire şi de vaporizare mai mari etc. La elementele următoare însă, proprietăţile acestora nu sugerează creşterea valenţei metalice la 7 pentru mangan, 8 pentru fier şi 9 pentru cobalt. Astfel, duritatea, densitatea, punctul de topire etc. rămîn practic constante de la crom la nichel, şi apoi descresc de la cupru la zinc. Explicaţia este că la metalele de tranziţie, la formarea legăturilor participă atît orbitalii *s* şi *p* din stratul electronic exterior, cît şi orbitalii *d* din stratul penultim, care nu este ocupat complet cu electroni. Ca urmare, numărul maxim de legături le formează metalele de tranziţie din grupa a VI-a care au toţi orbitalii *d* ocupaţi cu cîte un electron. Astfel, la crom, toţi cei nouă orbitali *s*, *p* şi *d* ($3d^5 4s 4p^3$) sînt implicaţi în legătura metalică. Ca urmare, razele atomice descresc de la potasiu la crom, rămîn constante pînă la nichel şi cresc din nou de la cupru la zinc.

PROPRIETĂŢILE METALELOR

Metalele prezintă proprietăţi diferite de cele ale nemetalelor. Toate proprietăţile caracteristice metalelor sînt valabile pentru metalele în stare solidă şi lichidă. În stare gazoasă metalele nu se mai deosebesc de nemetale.

Proprietăţi fizice. Metalele au luciu caracteristic, numit *luciu metalic*, datorită puterii lor de reflexie a luminii. Metalele sînt *opace*, chiar în strat subţire, deoarece undele luminoase lovind electronii mobili din metal sînt amortizate şi nu sînt transmise mai departe.

Culoarea metalelor este variată. Cele mai multe metale în stare compactă sînt albe, înţelegînd prin alb, albul metalic; astfel, plumbul, argintul sînt considerate metale albe. Cîteva metale sînt însă colorate: cuprul este galben-roşiatic, aurul — galben, cesiul — gălbui etc. Cînd sînt în pulbere fină, aproape toate metalele au culoare cenuşie-neagră (lumina fiind absorbită). De exemplu, argintul, care în mod obişnuit are culoare albă, în pulbere fină este negru.

În tehnică, metalele sînt clasificate în: *metale negre* sau *feroase*, prin care se înţelege fierul (împreună cu fontele şi oţelurile), şi *metale colorate*, adică *neferoase*.

Densitatea metalelor variază în limite largi; de exemplu, litiul are densitatea 0,53 sau potasiul are densitatea 0,86, pe cînd platina are densitatea 21,45, iar osmiul, cel mai greu metal, are densitatea 22,7. Se obişnuieşte să se considere metalele cu densitatea mai mică decît 5, *metale uşoare*, iar cele cu densitatea peste 5, *metale grele*. Astfel, potasiul, sodiul, calciul, magneziul, aluminiul sînt considerate metale uşoare, pe cînd zincul, staniul, fierul, cuprul sînt metale grele.

Punctul de topire variază foarte mult de la metal la metal. Mercurul, singurul metal lichid, are punctul de topire —39°C; potasiul și sodiul se topesc la temperaturi sub 100°C (potasiul la 63,5°C, sodiul la 97,8°C). Sînt, însă, metale al căror punct de topire este mai înalt decît 1 000°C; de exemplu, cuprul se topește la 1 083°C, fierul la 1 528°C, wolframul la 3 400°C. Diferența între punctele de topire ale metalelor este folosită la separarea metalelor între ele, la fabricarea aliajelor și la prelucrarea metalelor.

Conductibilitatea electrică specifică, adică *conductivitatea electrică* (γ) a metalelor este mare. Ea depinde de sarcina, masa și viteza electronului, cum și de numărul efectiv de electroni, n_{ef}, existenți într-un centimetru cub de metal, ceea ce se poate exprima prin formula:

$$\gamma = \frac{e^2}{2\,mv} n_{ef}\, d_l$$

în care d_l reprezintă drumul liber mijlociu al electronilor. (Prin drumul liber mijlociu, teoria corpusculară înțelege drumul parcurs de o particulă în linie dreaptă, între două ciocniri, pe cînd mecanica ondulatorie înțelege o mărime care măsoară capacitatea metalelor de a forma unde electrice staționare în spațiile dintre atomi.)

Astfel, conductibilitatea electrică specifică foarte pronunțată a metalelor din grupa I a sistemului periodic se explică prin faptul că atomii lor liberi au un singur electron pe stratul electronic exterior, care are numărul cuantic $l = 0$. Conform principiului lui Pauli, un strat electronic caracterizat prin numărul cuantic $l = 0$ poate cuprinde cel mult doi electroni. Deci, la atomii izolați ai metalelor din grupa I el este ocupat pe jumătate. În metal, aceasta se traduce prin existența unei benzi de energie ocupată numai pe jumătate, în timp ce celelalte straturi electronice ale atomilor sînt complete. Aceasta înseamnă că numărul efectiv de electroni, n_{ef}, adică numărul de electroni care pot contribui la conducerea curentului electric, este egal cu numărul electronilor de valență al atomilor. La alte metale, numărul efectiv de electroni, n_{ef}, este mai mic decît numărul electronilor de valență.

Conductibilitatea electrică a metalelor este influențată de oscilațiile atomilor în jurul pozițiilor fixe din rețeaua cristalină, de neregularitățile rețelei cristaline, cum și de prezența unor atomi străini conținuți ca impurități în rețea.

Deoarece prin creșterea temperaturii, oscilațiile atomilor se intensifică, undele staționare ale electronilor se formează mai greu, deci conductibilitatea electrică a metalului scade. (Prin această proprietate, metalele se deosebesc de electroliți, la care prin creșterea temperaturii mișcările ionilor se intensifică și deci conductibilitatea electrică crește.) La răcire, fenomenul este invers: oscilațiile atomilor în jurul pozițiilor lor din rețeaua cristalină slăbesc, undele staționare ale electronilor se formează mai ușor, deci conductibilitatea electrică a metalului crește. Aproape de zero absolut (—273°C), metalele își pierd complet rezistența electrică și devin conductori „ideali". Acest fenomen se numește *supraconductibilitate*.

Rezistența electrică specifică sau *rezistivitatea*, adică rezistența pe care o opune curentului electric o porțiune din metal cu o secțiune de 1 cm^2 și o lungime de 1 cm, se exprimă în ohmi·centimetri ($\Omega \cdot cm$). La 20°C, rezistența electrică specifică a argintului este $1,62 \cdot 10^6 \Omega \cdot cm$, a cuprului $1,72 \cdot 10^6 \Omega \cdot cm$, a aluminului $2,82 \cdot 10^6 \Omega \cdot cm$, a plumbului $20,63 \cdot 10^6 \Omega \cdot cm$, a mercurului $95,9 \cdot 10^6 \Omega \cdot cm$ etc.

Conținutul de substanțe străine într-un metal mărește rezistența lor electrică, deoarece atomii substanțelor străine intră în rețeaua cristalină a metalului și împiedică astfel formarea undelor staționare ale electronilor (deci valoarea lui d_l este micșorată). De aceea, pentru rezistențe electrice se folosesc aliaje și nu metale pure. Astfel, pe cînd rezistența electrică specifică a nichelului este $7 \cdot 10^6 \Omega \cdot cm$ și a cromului $15,8 \cdot 10^6 \Omega \cdot cm$, un aliaj cu 20% nichel și 80% crom are rezistența electrică specifică $110 \cdot 10^6 \Omega \cdot cm$.

Cu cît un metal are rezistența electrică specifică mai mică, cu atît conduce mai bine curentul electric. Cea mai mare conductibilitate electrică o au argintul ($0,98 \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$), cuprul ($0,593 \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$), aurul ($0,42 \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$) și aluminiul ($0,38 \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$) și cea mai mică o au plumbul ($0,046 \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$) și mercurul ($0,011 \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$). Așa se explică de ce conductorii electrici (sîrmele) se fac din cupru sau aluminiu.

Conductibilitatea termică a metalelor este capacitatea lor de a conduce căldura. Ea este de asemenea influențată de numărul efectiv de electroni, cum și de drumul liber mijlociu al electronilor.

Conductibilitatea termică specifică, adică *conductivitatea termică*, λ, se exprimă prin relația:

$$\lambda = \frac{\pi^2 k^2 T}{6mv} n_{ef} d_l ,$$

unde k reprezintă așa-numita *constanta lui Boltzmann*, adică raportul dintre constanta gazelor R și numărul lui Avogadro, iar T — temperatura absolută. Ea se măsoară prin cantitatea de căldură care se propagă timp de o secundă printr-un centimetru cub din metalul respectiv și se exprimă în cal/cm·s·grd. În tehnică se notează în kcal/m·h·grd.

Dintre metale, cea mai mare conductivitate termică au argintul (0,98 cal/cm·s·grd), cuprul (0,94 cal/cm·s·grd), aurul (0,71 cal/cm·s·grd) și aluminiul (0,5 cal/cm·s·grd); cea mai slabă conductivitate termică au plumbul (0,03 cal/cm·s·grd) și mercurul (0,02 cal/cm·s·grd).

Conductibilitatea termică a metalelor are mare importanță în tehnică. Astfel, instalațiile la care se cere o încălzire și răcire rapidă, cum sînt cazanele de abur, schimbătoarele de căldură, caloriferele, radiatoarele automobilelor, se fabrică din metale cu bună conductibilitate termică.

Proprietăți magnetice. Orice corp introdus într-un cîmp magnetic este supus unei forțe, al cărei efect se poate manifesta în două moduri: corpul este respins spre regiunea de intensitate minimă a cîmpului magnetic sau corpul este atras spre regiunea de intensitate maximă a cîmpului magnetic. Substanța din care este format corpul, în primul caz este *dia-*

magnetică, iar în al doilea caz este *paramagnetică*. Cînd între polii unui magnet puternic sînt introduse substanțe diamagnetice, ele se așază perpendicular pe liniile de forță, iar cele paramagnetice, de-a lungul liniilor de forță (fig. 173). Bismutul, staniul, plumbul, cuprul, argintul, sînt diamagnetice; aluminiul, platina, cromul, titanul, vanadiul, manganul sînt paramagnetice. La fier, cobalt, nichel și gadoliniu, paramagnetismul se manifestă cu intensitate excepțională; aceste metale sînt *feromagnetice*.

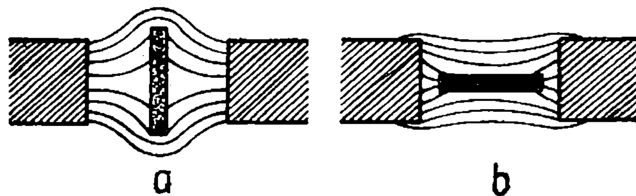


Fig. 173. Orientarea substanțelor diamagnetice (*a*) și paramagnetice (*b*) în cîmp magnetic.

Ca măsură pentru comportarea magnetică a substanțelor se folosește *susceptibilitatea magnetică*. Ea măsoară capacitatea de acceptare a liniilor de forță a cîmpului magnetic. Susceptibilitatea diamagnetică are valori negative și este independentă de temperatură; cea paramagnetică are valori pozitive și variază cu temperatura.

Comportarea magnetică a metalelor poate fi explicată pe baza structurii lor electronice.

Orice electron, fiind o sarcină electrică în mișcare, produce un moment magnetic. Prin urmare, în mișcarea lui în învelișul de electroni al unui atom, el reprezintă un magnet elementar; el are un moment magnetic de spin și un moment magnetic orbital (v. „Structura atomului").

Atomii în ansamblul lor avînd un număr de electroni, momentele lor magnetice, de spin și momentele orbitale se însumează. Dacă atomii au un număr par de electroni împerecheați, atunci momentele orbitale și momentele de spin ale electronilor se compensează și atomii respectivi au momentul magnetic permanent zero. Este cazul substanțelor diamagnetice. Dacă în atomi există un număr impar de electroni și, deci, au un singur electron cu spin necompensat, atunci atomii au un moment magnetic permanent. Este cazul substanțelor paramagnetice.

Determinarea momentului magnetic folosește la stabilirea numărului de electroni necuplați ai unui atom.

Toți atomii liberi și ionii cu structuri electronice complete sînt diamagnetici, întrucît momentele lor orbitale și de spin se compensează. Prin urmare, toate gazele rare, ionii cu configurație de gaz rar și ionii care, în afară de straturi de gaz rar, mai posedă straturi completate cu electroni *d* și *f*, sînt diamagnetice (de exemplu: Ag^{+}, Cd^{2+}, In^{3+}, Sn^{4+}). De asemenea, sînt diamagnetici atomii și ionii care conțin, în afară de straturile complete de electroni, cîte o pereche de electroni *s*, întrucît aceștia nu au moment orbital, ci numai un moment de spin (de exemplu Be, Zn, Pb^{2+}, Se^{4+}). Toți ceilalți ioni sînt paramagnetici.

Cînd substanțele sînt introduse într-un cîmp magnetic exterior, sub influența acestui cîmp, în fiecare atom se formează un moment magnetic indus, opus direcției liniilor de forță, și care se suprapune peste momentul permanent al fiecărui atom (atunci cînd acesta există).

La substanţele diamagnetice, care au momente magnetice permanente zero, cîmpul magnetic exterior induce un moment magnetic prin faptul că modifică viteza electronilor, din care cauză momentele electronilor nu se mai compensează reciproc. Momentul diamagnetic indus are totdeauna sensul opus liniilor de forţă ale cîmpului exterior; de aceea, susceptibilitatea substanţelor diamagnetice este negativă.

Diamagnetismul este o proprietate generală a materiei. La substanţele para- şi feromagnetice, ea nu se observă, fiind acoperită de susceptibilitatea para-, respectiv feromagnetică, cu mult mai mare.

La substanţele paramagnetice, în condiţii obişnuite, momentele magnetice ale atomilor nu se manifestă, deoarece din cauza agitaţiei termice, moleculele, respectiv atomii, sînt în dezordine. Însă, sub acţiunea unui cîmp magnetic exterior, moleculele se orientează astfel, încît axele lor magnetice să fie paralele cu liniile de forţă; momentele magnetice ale atomilor se însumează şi rezultă un moment magnetic permanent, total, orientat în direcţia liniilor de forţă. Acest moment depinde de temperatură, fiind mai mare la temperaturi joase.

Deci la substanţele paramagnetice, magnetismul indus suprapunîndu-se magnetismului permanent, substanţele manifestă proprietăţi paramagnetice.

La metale, magnetismul este alcătuit din însumarea algebrică a magnetismului electronilor mobili cu magnetismul resturilor atomilor din reţea. De aici rezultă că, chiar dacă acestea din urmă au straturile electronice complete, deci sînt diamagnetice, metalul poate fi paramagnetic. Astfel, de exemplu, metalele alcaline şi alcalino-pămîntoase sînt paramagnetice, deşi ionii lor sînt diamagnetici.

În perioadele lungi din sistemul periodic, unde există metale de tranziţie, paramagnetismul creşte o dată cu creşterea numărului de ordine. De exemplu, în perioada a patra, paramagnetismul este slab la potasiu şi calciu, începe să crească de la scandiu şi este foarte accentuat la mangan; fierul cobaltul şi nichelul sînt feromagnetice, ceea ce apare ca o accentuare a creşterii magnetismului manifestat la metalele anterioare. (De altfel, în unele aliaje, cromul şi manganul sînt feromagnetice.) Elementele care urmează elementelor de tranziţie în serie sînt diamagnetice; diamagnetismul scade o dată cu creşterea numărului de ordine.

Paramagnetismul metalelor de tranziţie din grupa a V-a pînă la grupa VIII-a secundară este cauzat de faptul că atomii care formează reţeaua cristalină a metalului au straturile electronice exterioare parţial ocupate şi, deci, prezintă paramagnetism dominant.

Feromagnetismul metalelor este un caz special al paramagnetismului. El apare cînd straturile electronice incomplete ale atomilor au număr cuantic secundar mare şi cînd distanţa dintre nucleele atomice din reţea este mai mare faţă de raza acestor atomi. Aceste condiţii sînt satisfăcute nu numai la fier, cobalt, nichel, ci şi la unele metale din grupa lantanidelor, la care s-a constatat feromagnetism.

Metalele feromagnetice, mai ales fierul şi oţelul, sînt folosite pentru busole, la fabricarea electromagneţilor necesari în telecomunicaţii, la electromotoare, dispozitive de comandă etc.

Proprietăţi chimice. Metalele au caracter electropozitiv, deoarece atomii lor au tendinţa să cedeze electronii din straturile electronice exterioare şi astfel trec în ioni cu sarcină pozitivă. Prin faptul că cedează electroni, metalele sînt reducători.

Prin așezarea metalelor după ordinea crescîndă a potențialelor normale, începînd cu metalul cel mai puternic electropozitiv, se obține *seria tensiunilor electrochimice* sau *seria de activitate* a metalelor (v. „Forțe Electromotoare") :

K, Na, Ca, Mg, Al, Mn, Zn, Cr,	**Fe, Ni, Sn, Pb,**	**H,**	**Cu, Bi, Sb, Hg, Ag,**	**Pt, Au**
← Nu se găsesc în stare nativă →	← Rareori în stare nativă →		← Deseori în stare nativă →	← În stare nativă →
← Înlocuiesc hidrogenul din apă și din acizi diluați →			← Atacate de acizi oxidanți →	← Nu sînt atacate de acizi →
← Formează oxizi stabili →				← Oxizii se descompun la cald →
← Creșterea caracterului electropozitiv				
Scăderea activității chimice →				

Cu cît metalul este așezat mai mult la începutul seriei, cu atît cedează mai ușor electronii de valență trecînd în ioni, adică este mai activ; acceptarea electronilor de către ioni, adică refacerea atomilor din ioni, este cu atît mai accentuată cu cît metalul se găsește așezat mai la sfîrșitul seriei.

Combinarea metalelor cu oxigenul se face cu atît mai energic cu cît metalul este așezat mai la începutul seriei. Astfel potasiul, sodiul, calciul, se oxidează direct în aer, la temperatura obișnuită; metalele de la magneziu pînă la plumb se oxidează în aer la încălzire; cuprul și mercurul se oxidează în aer numai la încălzire puternică, iar argintul, platina și aurul nu se combină direct cu oxigenul nici la temperatură obișnuită, nici la temperatură ridicată. Din această cauză, ele se numesc *metale prețioase* (sau *nobile*), spre deosebire de celelalte, numite *metale obișnuite* (sau *nenobile*).

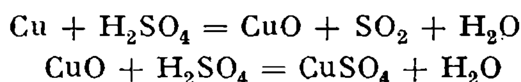
Cu cît oxidarea se face mai energic, cu atît oxidul rezultat este mai stabil și deci mai greu redus de hidrogen. De exemplu, pe cînd oxidul de calciu nu poate fi redus de hidrogen, oxidul de cupru este redus ușor, chiar prin trecerea unui curent de hidrogen peste masa încălzită.

Oxizii metalelor sînt anhidride bazice, spre deosebire de oxizii nemetalelor, care sînt anhidride acide. Această diferențiere nu este însă strictă, deoarece și oxizii unor metale, mai ales ai celor cu valențe superioare, formează acizi; de exemplu, Mn_2O_7 formează acidul permanganic, $HMnO_4$. De asemenea există oxizi de metale cu caracter amfoter, de exemplu Al_2O_3. Totdeuna însă la metale, cînd au mai mulți oxizi, cel puțin un oxid este bazic.

După așezarea metalelor în serie față de hidrogen rezultă comportarea lor diferită. Metalele așezate înaintea hidrogenului îl pot înlocui în combinații, deoarece atomii lor cedează electroni mai ușor decît atomii de hidrogen; cu cît metalul este așezat mai departe de hidrogen, cu atît îl înlocuiește cu mai multă energie. Astfel, potasiul și sodiul înlocuiesc energic hidrogenul din apă chiar la temperatura obișnuită; calciul are această

acțiune la o încălzire slabă; magneziul reacționează cu apa la fierbere; fierul descompune vaporii de apă la incandescență. Metalele așezate în serie după hidrogen nu-l înlocuiesc, deoarece atomii lor cedează mai greu electronii decît atomii de hidrogen. Astfel, cuprul și argintul nu reacționează cu apa în nici o condiție.

În mod similar se comportă metalele și față de acizi. Pe cînd metalele de la începutul seriei pînă la hidrogen reacționează cu acizii diluați, punînd hidrogenul în libertate, metalele de la cupru pînă la argint sînt atacate numai de acidul azotic și acidul sulfuric concentrat (acizii oxidanți). Aceștia oxidează întîi metalul, iar oxidul rezultat reacționează cu altă cantitate de acid; în acest caz, hidrogenul nu se eliberează, ci formează apa. Ca exemplu se reamintește reacția între cupru și acid sulfuric:



$$Cu + H_2SO_4 = CuO + SO_2 + H_2O$$
$$CuO + H_2SO_4 = CuSO_4 + H_2O$$

Platina și aurul nu sînt atacate de nici un acid.

Cu halogenii, metalele se combină direct formînd halogenuri, energia de combinare fiind cea mai accentuată la metalele alcaline. Astfel, potasiul reacționează violent cu clorul, producînd explozie; platina și aurul nu sînt clorurate decît de apa regală.

Toate metalele, cu excepția aurului, se combină cu sulful formînd sulfuri; metalele alcaline reacționează la cald energic cu sulful, pe cînd platina nu reacționează decît în stare fin divizată (pulbere). În general, cu cît metalele se găsesc în stare de diviziune mai fină, cu atît combinarea lor cu sulful este favorizată.

Cînd sărurile metalice sînt dizolvate în apă, prin disociație electrolitică metalul are rol de cation. De exemplu, la disociația clorurii de sodiu, sodiul are rolul de cation, iar clorul, de anion (Na^+, Cl^-). De aceea, *metalele se mai definesc drept elemente care formează cationi simpli, cînd combinațiile acestor elemente sînt dizolvate în apă.*

OBȚINEREA METALELOR

În natură, metalele se găsesc în pămînt, însă numai puține în stare liberă, adică în stare *nativă*. Acestea sînt metalele cele mai puțin active: aurul, platina, argintul și mercurul. Toate celelalte metale se găsesc în stare combinată, sub formă de oxizi, sulfuri, sulfați, carbonați, cloruri, silicați etc. Combinațiile metalelor existente în natură în stare mai mult sau mai puțin pură se numesc *minerale*.

Dintre oxizi, mai importanți sînt: Fe_2O_3 — *hematitul*; Fe_3O_4 — *magnetitul*; $2Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$ — *limonitul*; $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$ — *bauxita*; SnO_2 — *casiteritul*; MnO_2 — *piroluzita*; $FeO \cdot Cr_2O_3$ — *cromitul*.

Dintre sulfuri, mai importante sînt: PbS — *galena*; ZnS — *blenda*; FeS_2 — *pirita*; $CuS \cdot FeS$ — *calcopirita*; $FeAsS$ — *mispichelul*; HgS — *cinabrul*; Ag_2S — *argentitul*; Sb_2S_3 — *stibina*.

Dintre carbonați, mai importanți sînt: $FeCO_3$ — *sideroza*; $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ — *malahitul*; $MgCO_3$ — *magnezitul*; $BaCO_3$ — *witeritul*.

Cînd mineralele conțin o cantitate suficient de mare de metale (sau nemetale), încît extragerea lor să fie convenabilă din punct de vedere tehnico-economic, ele se numesc *minereuri*. De exemplu, minereul de fier trebuie să conțină cel puțin 30 % Fe, fie în oxizi, fie în carbonați; minereul de cupru trebuie să conțină cel puțin 2 % Cu, în sulfuri sau oxizi.

Uneori minereurile conțin mai multe metale a căror extracție este convenabilă. Asemenea minereuri se numesc *polimetalice* (de exemplu minereul de fier și vanadiu sau minereul de argint și plumb). Există și minereuri care, pe lîngă metalul principal, conțin și nemetale, de obicei sub formă de combinații a căror extracție prezintă interes industrial. Asemenea minereuri se numesc *minereuri complexe* (de exemplu minereul de fier cu fosfor).

Procedeele de obținere a unui metal din minereu constituie *metalurgia metalului respectiv*. Ea cuprinde operațiile de îmbogățire a minereului, de extragere a metalelor din minereu, cum și de purificare a metalelor obținute în stare brută din minereu.

Prepararea minereurilor. În pămînt, mineralele se găsesc amestecate cu substanțe de natură silicioasă, argiloasă sau calcaroasă, a căror prezență nu influențează calitatea metalului, însă îngreuiază procesul lui de obținere (micșorează indicatorii tehnico-economici). Aceste impurități formează *sterilul* sau *balastul*.

Uneori minereul conține și impurități care înrăutățesc calitatea metalului ce trebuie extras, adică sînt dăunătoare. De exemplu, prezența sulfului, fosforului sau arsenului într-un minereu îi micșorează valoarea industrială.

După ce minereul este extras din zăcămînt, el este supus la operația de preparare a minereului, în vederea obținerii metalului.

Prepararea minereului constă de obicei în fărîmarea (cu concasoare, ciocane mecanice, mori etc.) și apoi spălarea cu apă pentru îndepărtarea mineralelor asociate; sterilul fiind mai ușor este luat de apă, iar minereul rămîne depus. Minereurile mai sărace în metal mai sînt supuse uneori unor procese speciale de îmbogățire. Operațiile de îndepărtare a rocii sterile formează *concentrarea minereului*.

Una din cele mai obișnuite metode pentru a mări concentrația mineralului de bază și a micșora cantitatea de impurități este *flotația*. Această metodă se bazează pe adeziunea selectivă a particulelor minerale la suprafața de separare a două faze.

Există diferite procedee de flotație. Cel mai mare interes tehnic îl prezintă *flotația cu spumă*, care constă în aderarea selectivă a particulelor minerale suspendate în apă, la suprafața bulelor de aer.

În acest procedeu, prin suspensia în apă a minereului măcinat fin se trece un curent de aer. Particulele minerale aderă la bulele de aer și se ridică împreună cu ele la suprafața lichidului formînd spuma mineralizată, iar particulele de steril rămîn în lichid. Pentru a mări selectivitatea, adică a intensifica umectarea, se adaugă în lichid *reactivi de flotație* care se adsorb pe suprafața

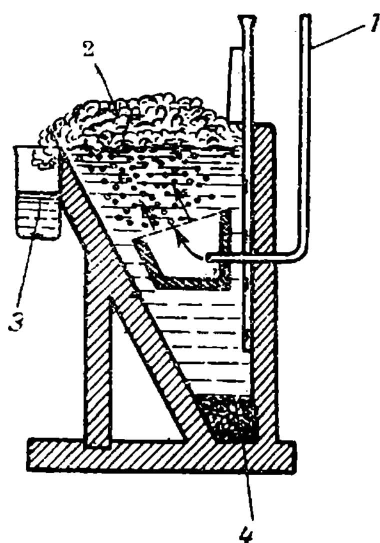


Fig. 174. Instalație de flotație:
1 – intrarea aerului; 2 – spumă; 3 – colector de concentrat; 4 – steril.

particulelor minerale, impermeabilizîndu-le față de apă, și fac posibilă aderarea lor la bulele de aer.

Spuma ridicată la suprafață se colectează și apoi concentratul se separă. Particulele de steril, udate de apă, cad la fund (fig. 174).

Extragerea metalului din minereu se face diferit după natura chimică a combinației metalice. Cînd minereul este format din carbonați, se supune unei calcinări pentru îndepărtarea bioxidului de carbon; metalele rămîn astfel sub formă de oxizi, care sînt tratați mai departe ca și minereurile de oxizi. Minereurile sulfuroase, în general, sînt supuse unei prăjiri pentru îndepărtarea sulfului (sub formă de bioxid de sulf) și transformarea metalului în oxid.

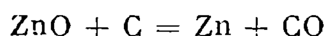
1. *Reducerea oxizilor.* Obținerea metalelor prin reducerea oxizilor respectivi se realizează prin diferite metode.

Încălzirea este cea mai simplă metodă de a reduce oxizii la metale. Ea se aplică însă numai la acele metale ai căror oxizi se descompun ușor, de exemplu oxidul de mercur, HgO:



$$HgO = Hg + O; 2O = O_2$$

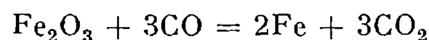
Cărbunele (de obicei cocsul, mai rar mangalul) este unul din cei mai buni reducători folosiți în metalurgie. El se combină cu oxigenul din oxizi formînd oxid sau bioxid de carbon, iar metalul rămîne liber, în stare topită. Așa se obține zincul din oxidul de zinc:



$$ZnO + C = Zn + CO$$

Oxizii metalelor care au caracter electropozitiv nu se pot reduce însă cu cărbune întrucît formează carburi.

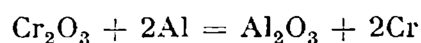
Oxidul de carbon este folosit de multe ori pentru reducerea oxizilor metalici. Inițial se folosește tot cărbunele, care, prin ardere incompletă, formează oxidul de carbon, ce se combină cu oxigenul de la minereu, trecînd în bioxid de carbon, iar metalul rămîne liber. În modul acesta se obține fierul din oxizii lui:



$$Fe_2O_3 + 3CO = 2Fe + 3CO_2$$

Reducerea minereurilor cu oxid de carbon, respectiv cu cărbune, are o largă aplicație tehnică.

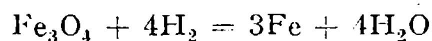
Pulberea de aluminiu este folosită pentru a reduce oxizii metalelor care nu se pot reduce cu cărbune, ca de exemplu, oxizii metalelor care se topesc la temperaturi foarte înalte. Reacția de reducere este puternic exotermă, astfel încît temperatura se ridică pînă la 2 000°C, cînd metalul redus se topește și se separă de oxidul de aluminiu rezultat din reacție. Un exemplu de aplicare a acestui procedeu este reducerea oxidului de crom:



$$Cr_2O_3 + 2Al = Al_2O_3 + 2Cr$$

În acelaşi mod se cbţine manganul, vanadiul, wolframul etc. În locul aluminiului se foloseşte uneori magneziul sau calciul.

Hidrogenul este un reducător foarte activ, folosit mai des în laborator, de exemplu pentru reducerea oxidului de fier :

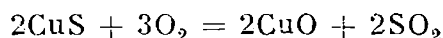


$$Fe_3O_4 + 4H_2 = 3Fe + 4H_2O$$

Metoda este întrebuinţată uneori şi în tehnică pentru obţinerea unor metale anumite, de exemplu wolframul. După această metodă metalul se obţine în formă fin divizată ca pulbere, sub care este foarte reactiv.

2. *Reducerea sulfurilor.* Obţinerea metalelor prin reducerea sulfurilor se face prin diferite metode.

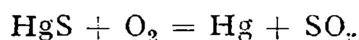
Prăjirea sulfurilor este de fapt operaţia premergătoare reducerii oxizilor, deoarece prin prăjire sulfurile sînt trecute în oxizi :



$$2CuS + 3O_2 = 2CuO + 2SO_2$$

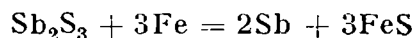
Prăjirea sulfurilor este o metodă curentă în metalurgie. De ea este legată de multe ori şi fabricarea acidului sulfuric prin întrebuinţarea bioxidului de sulf obţinut ca subprodus al prăjirii.

Sînt însă sulfuri care prin încălzire sînt reduse direct la metal, de exemplu sulfura de mercur :



$$HgS + O_2 = Hg + SO_2$$

Fierul este folosit pentru a reduce unele sulfuri, de exemplu sulfura de antimoniu, de arsen sau de mercur :



$$Sb_2S_3 + 3Fe = 2Sb + 3FeS$$

Această metodă este bazată pe reacţia sulfurilor cu metalele care au o afinitate mai mare faţă de sulf decît metalul din sulfură.

3. *Metode electrochimice.* Unele metale se obţin uşor din combinaţiile lor, prin metodele electrolitice de reducere. Electroliza se poate face în soluţie sau în topitură (v. „Electroliza").

Metalele care nu descompun apa pot fi obţinute prin electroliza soluţiei combinaţiilor lor. Metalele puternic electropozitive se obţin de obicei în tehnică prin electroliza topiturilor. În modul acesta se realizează industrial fabricarea aluminiului, calciului, magneziului şi sodiului.

Topiturile oxizilor sau halogenurilor metalelor respective conţin adaosuri care le scad punctul de topire şi le măresc conductibilitatea fără să fie descompuse electrolitic în condiţiile respective ale electrolizei (*fondanţi*).

Clasificarea procedeelor de obţinere a metalelor. După condiţiile în care au loc, procedeele metalurgice pentru obţinerea metalelor se împart în trei grupe principale : pirometalurgice, hidrometalurgice şi electrometalurgice.

Procedeele pirometalurgice se caracterizează prin faptul că folosesc temperaturi înalte. Astfel, prăjirea şi calcinarea sînt procedee pirometalurgice.

Procedeele hidrometalurgice cuprind toate procedeele în care metalele se obțin prin prelucrarea minereurilor cu soluții apoase de reactivi chimici. De exemplu, cuprul se poate extrage și din minereuri mai sărace de 2% Cu, prin metode hidrometalurgice, cum este tratarea cu acid sulfuric sau cu clorură de sodiu; metalul trece în soluție, de unde este apoi separat prin diferite metode.

Procedeele electrometalurgice folosesc curentul electric. Ele se împart la rîndul lor în două categorii: *procedee electrotermice*, cînd curentul electric folosit servește drept sursă de căldură, și *procedee electrochimice*, cînd curentul electric are acțiune electrolitică asupra soluției sau topiturii.

Metode de obținere a metalelor de înaltă puritate. S-a constatat că unele metale considerate mai înainte ca foarte pure prezintă încă impurități care le modifică proprietățile. Astfel, aluminiul de înaltă puritate are conductibilitatea electrică cu mult mai mare decît aluminiul obișnuit; de asemenea el este mult mai moale, aproape ca plumbul. Titanul de înaltă puritate nu mai este casant, ci este atît de plastic incît poate fi laminat în foi subțiri.

Prezența impurităților în așa numitele metale pure nu numai că modifică de cele mai multe ori proprietățile acestora, ci este chiar dăunătoare pentru anumite întrebuințări. Astfel, materialele întrebuințate în reactoarele nucleare, cum sînt borul, cadmiul, zirconiul, trebuie să prezinte condiții de puritate deosebit de înaltă (cel mult milionimi sau chiar zecimi de milionimi de procente de impurități). Tot așa, pentru a folosi ca semiconductoare, germaniul sau siliciul trebuie să aibă o puritate atît de înaintată încît să conțină la 10 milioane atomi cel mult un atom de alt element ca impuritate.

Pentru a obține metale de o asemenea înaltă puritate s-au elaborat metode speciale de afinare, dintre care mai importante sînt: afinarea metalelor prin retopirea lor în vid, topirea zonală a metalelor, descompunerea compușilor volatili ai metalelor pe o suprafață incandescentă.

Prima metodă, *afinarea metalelor prin retopirea lor în vid*, care este o distilare în vid, se bazează pe diferența între punctul de fierbere al metalului ce trebuie afinat și cel al impurităților. Ea folosește pentru purificarea litiului, calciului, stronțiului, bariului, cum și a cromului, manganului și beriliului.

A doua metodă, *topirea zonală*, se bazează pe diferența de solubilitate a impurităților în faza solidă și lichidă a metalului supus rafinării. Metalul, în formă de bară, așezat într-un creuzet special, trece foarte încet printr-un cuptor, care are o zonă de temperatură înaltă. În această zonă metalul se topește, iar impuritățile se adună în topitură; prin deplasarea zonei de metal lichid de-a lungul barei, impuritățile din bara de metal se deplasează, așa încît la urmă sînt adunate la un capăt al barei. Operația se repetă de mai multe ori. Cu ajutorul acestei metode se obțin germaniul, siliciul, staniul, aluminiul, bismutul și galiul de o puritate deosebit de înaintată.

A treia metodă constă în *descompunerea unor compuși metalici volatili* (*în special halogenuri*) *pe o suprafață metalică incandescentă*, de obicei un

filament; metalul din combinaţie se depune pe filament. Această metodă se aplică la obţinerea titanului, zirconiului, cromului, tantalului, niobiului, vanadiului etc. de înaltă puritate.

ALIAJE

În stare pură, cele mai multe metale nu au totdeauna proprietăţi corespunzătoare utilizării în diferitele domenii ale tehnicii. Numai după adăugarea anumitor substanţe, proprietăţile metalelor — în special duritatea şi rezistenţa faţă de agenţii chimici — sînt sensibil îmbunătăţite. De aceea se topesc împreună anumite metale sau uneori metale cu nemetale. Amestecurile de metale, omogene în stare topită, şi produsele lor de solidificare se numesc *aliaje*.

Aliajele rezultă numai atunci cînd metalele componente sînt miscibile între ele în stare topită; cu alte cuvinte, aliajele topite reprezintă soluţii de metale.

În industrie, elaborarea aliajelor se face prin topirea împreună a metalelor componente, sau prin prelucrarea directă a minereurilor, metodă care se aplică de obicei pentru aliajele fierului, adică la fonte şi feroaliaje (de exemplu feromangan, ferocrom, ferosiliciu etc.). După scopul pentru care sînt folosite, aliajele au o compoziţie stabilită în anumite limite.

Natura aliajelor poate fi diferită; unele rămîn omogene şi după solidificare, adică formează soluţii solide, alteori metalele componente sînt miscibile între ele în stare topită, însă în stare solidă sînt numai parţial sau chiar deloc miscibile, astfel încît, la solidificare, componentul nemiscibil se separă, iar aliajul devine granulos. De asemenea, unele metale, la solidificare, formează între ele combinaţii intermetalice. După comportarea diferită a metalelor componente, aliajele au structuri diferite.

Structura aliajelor. Solidificarea unui metal sau a unui aliaj este totdeauna un proces de cristalizare. Cristalele sînt uneori vizibile chiar cu ochiul liber, alteori pot fi observate cu microscopul sau, în cazuri speciale, cu ajutorul interferenţei razelor X. Însă, spre deosebire de cristalizarea sărurilor din soluţii, cristalizarea metalelor şi aliajelor nu se face în deplină libertate de spaţiu; fiecare particulă este stingherită de particula vecină. Asemenea particule au suprafeţe deformate din cauza contactului cu alte particule; ele se numesc *cristalite*. Mărirea lor depinde de viteza de cristalizare (fig. 175).

Proprietăţile unui aliaj nu depind aşa de mult de compoziţia chimică a aliajului, cît de structura acestuia. Din cauza structurilor atît de variate ale aliajelor, studiul naturii lor a format o ştiinţă aparte, *metalografia*. Dezvoltarea pe care a luat-o întrebuinţarea metalelor în ultimul timp, ca o consecinţă a dezvoltării industriilor, a ridicat considerabil importanţa metalografiei; cercetarea structurii metalelor şi aliajelor, a proprietăţilor

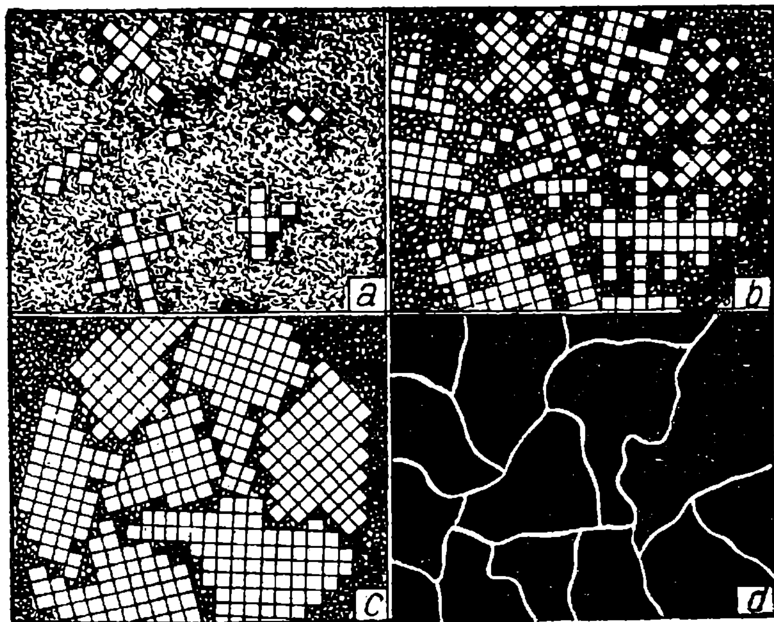


Fig. 175. Formarea cristalitelor:

a — formarea centrelor de cristalizare; b — creşterea cristalelor c — realizarea contactului între cristale; d — îmbinarea cristalelor.

şi posibilităţilor lor de utilizare este o problemă primordială pentru tehnicienii din timpurile noastre.

Pentru cercetarea structurii metalelor şi a aliajelor, metalografia foloseşte ca metode: cercetarea microscopică, analiza termică, analiza structurală cu ajutorul razelor X etc.

Cea mai simplă metodă este *cercetarea la microscop*. Pentru acestea se tratează o suprafaţă plană şlefuită a unei bucăţi de aliaj cu un acid astfel ales, încît anumite cristale din masa aliajului să fie atacate mai puternic, iar altele mai slab. În modul acesta, suprafaţa şlefuită fiind diferit atacată, se pot distinge la microscop elementele structurale ale aliajului.

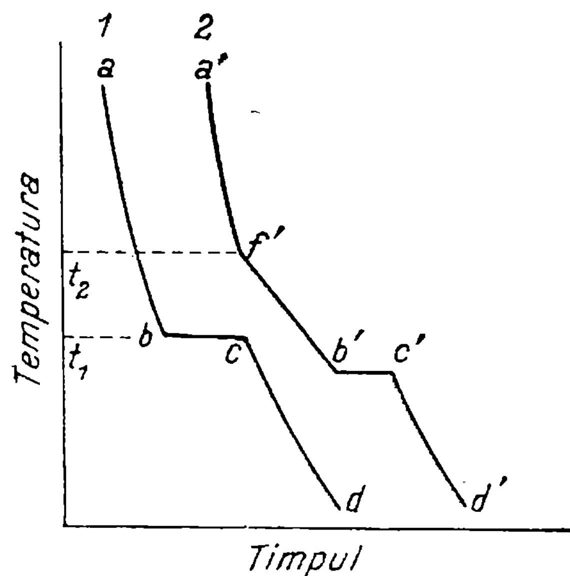


Fig. 176. Curba de răcire (1) şi diagrama de echilibru (2) la metalele care formează amestecuri în stare solidă.

Analiza termică este o metodă fizicochimică de cercetare a compoziţiei şi naturii aliajului. Ea se foloseşte de diagrame, care indică variaţia temperaturii topiturilor de metale în curs de răcire, în funcţie de timp (*curbe de răcire*).

Pentru trasarea unei diagrame, se notează pe ordonată temperaturile şi pe abscisă timpul în care are loc procesul de răcire. În cazul unei topituri formate dintr-un singur metal, la început scăderea temperaturii se face în mod regulat (fig. 176, curba *1*) (porţiunea *ab*). După un interval de timp, temperatura nu mai scade însă, ci rămîne constantă un timp; curba prezintă un prag, respectiv un palier, (porţiunea *bc*). Acesta corespunde solidificării [1]) topiturii şi provine din însumarea temperaturii cauzată de căldura de cristalizare (eliberată de metal la trecerea în stare solidă) cu temperatura datorită răcirii în continuare a masei de metal. După ce întreaga masă de metal s-a solidificat, scăderea tem-

[1]) Asemenea praguri în curbele de răcire se mai observă şi atunci cînd au loc degajări de căldură legate de trecerea metalului în altă modificaţie alotropică.

peraturii continuă datorită răcirii treptate a metalului pînă la temperatura normală (porțiunea *cd*).

Dacă însă se supune răcirii topitura unui aliaj format din două metale (curba 2), temperatura lui de solidificare nu mai este constantă; pe măsura răcirii cristalizează unul din componentele aliajului. În momentul începerii solidificării unuia dintre metale, căldura de cristalizare eliberată micşorează viteza de răcire şi de aceea curba prezintă un punct de „frîngere" (f'). Compoziția aliajului rămas lichid se schimbă şi temperatura lui de solidificare scade.

Separarea cristalelor unuia dintre metale continuă pînă cînd, la un moment dat, se produce cristalizarea ambelor metale. În acest moment faza lichidă are o anumită compoziție, numită *compoziție eutectică*. În timpul cristalizării eutecticului, temperatura se menține constantă; curba prezintă un prag ($b'c'$). Cînd solidificarea eutecticului a încetat, curba de răcire capătă aspectul obişnuit al curbei de răcire a unui metal.

Structura aliajelor este diferită după natura metalelor componente şi după modul de solidificare.

În cele ce urmează se vor studia cele mai caracteristice cazuri de formare a aliajelor.

1. *Aliaje rezultate din metale care după solidificare sînt nemiscibile între ele şi formează un amestec mecanic din cele două metale.* Cînd un amestec lichid de două componente este răcit, atunci la o anumită temperatură începe separarea fazei solide. Prin urmare, la această temperatură (punctul de solidificare) coexistă două faze: lichidă şi solidă. Sistemul avînd două componente trebuie, conform regulii fazelor: $L = C - F + 2$, să aibă în acest caz două grade de libertate. Dacă, însă, se consideră unul din gradele de libertate — presiunea — constantă, atunci sistemul devine monovariant (v. „Regula fazelor"). Aceasta înseamnă că sistemul poate fi definit complet, fie prin temperatură, fie prin compoziția fazei lichide. Cu alte cuvinte, orice amestec lichid are o anumită temperatură la care este în echilibru cu faza solidă.

Dacă se stabilesc punctele de solidificare ale unor serii de amestecuri lichide de compoziție variabilă a două componente [metalele A şi B; fig. 177 (*I*)] şi se înregistrează în funcție de compozițiile corespunzătoare [fig. 177 (*II*)], se obține o diagramă de echilibru formată din două curbe *AC* şi *BC*. Punctele *A* şi *B* reprezintă punctele de solidificare ale metalelor. Pe măsură ce creşte proporția de metal B în metalul A, punctele de solidificare scad pînă la o anumită proporție de B în A. Situația este similară cînd se adaugă metal A în metalul B.

Cînd lichide bogate în metalul A sînt răcite, se separă metalul A, după cum la răcirea unor lichide bogate în metal B, se separă metalul B; prin urmare, curbele *AC* şi *BC* [fig. 177 (*II*)] reprezintă condițiile de temperatură la care amestecurile lichide de diferite compoziții sînt în echilibru cu metalul A solid, respectiv cu metalul B solid. La punctul *C*, ambele metale A şi B solide se găsesc în echilibru cu faza lichidă. Deoarece coexis-

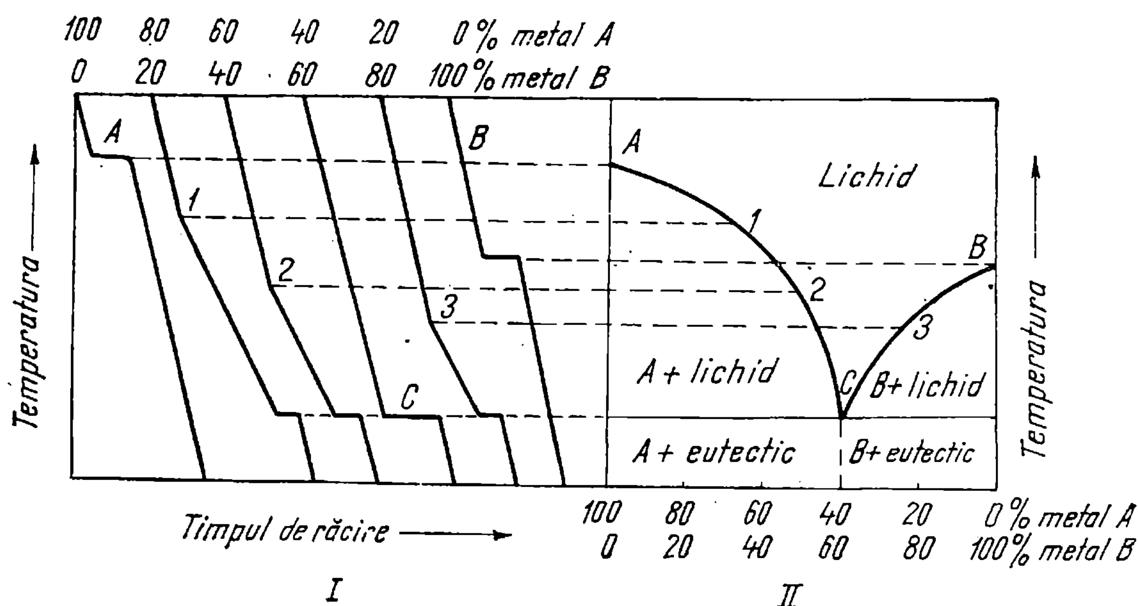


Fig. 177. Diagrama de echilibru a metalelor cu eutectic.

tă trei faze, sistemul devine invariant : există o singură temperatură la care faza lichidă este în echilibru cu ambele faze solide.

Punctul *C*, care este cea mai joasă temperatură la care orice amestec lichid de A și B se solidifică, se numește *punct eutectic*. Sub linia punctului eutectic nu poate exista fază lichidă ; în această regiune există numai două faze solide : metalul A pur și metalul B pur.

Ca exemplu se consideră cazul aliajelor plumb-antimoniu, metale care au punctele de topire respective : Pb = 327,4°C și Sb = 630,5°C. Aceste metale în stare topită sînt complet miscibile între ele, dar nu și în stare solidă.

Dacă în antimoniu topit se adaugă cantități crescînde de plumb, temperatura de solidificare a topiturii scade sub 630,5°C ; tot așa dacă în plumb topit se adaugă cantități crescînde de antimoniu, temperatura de solidificare a topiturii scade sub 327,4°C.

Dacă se răcește cu încetul un aliaj de Sb-Pb, care este bogat în antimoniu, din topitură cristalizează întîi excesul de antimoniu, astfel încît topitura se îmbogățește din ce în ce mai mult în plumb, ceea ce are drept urmare o scădere a temperaturii de solidificare.

În mod similar, dintr-un aliaj de Sb-Pb topit, bogat în plumb, prin răcire cristalizează întîi excesul de plumb din topitură, iar aceasta se îmbogățește din ce în ce mai mult în antimoniu, ceea ce are drept urmare scăderea continuă a temperaturii de solidificare a aliajului.

Aliajul eutectic sau, pe scurt, *eutecticul*, are compoziția 87 % Pb și 13 % Sb. El are punctul de solidificare (topire), adică *temperatura eutectică*, de 246°C (fig. 178).

Eutecticul aliajului Pb-Sb se solidifică în toată masa lui, fără să-și

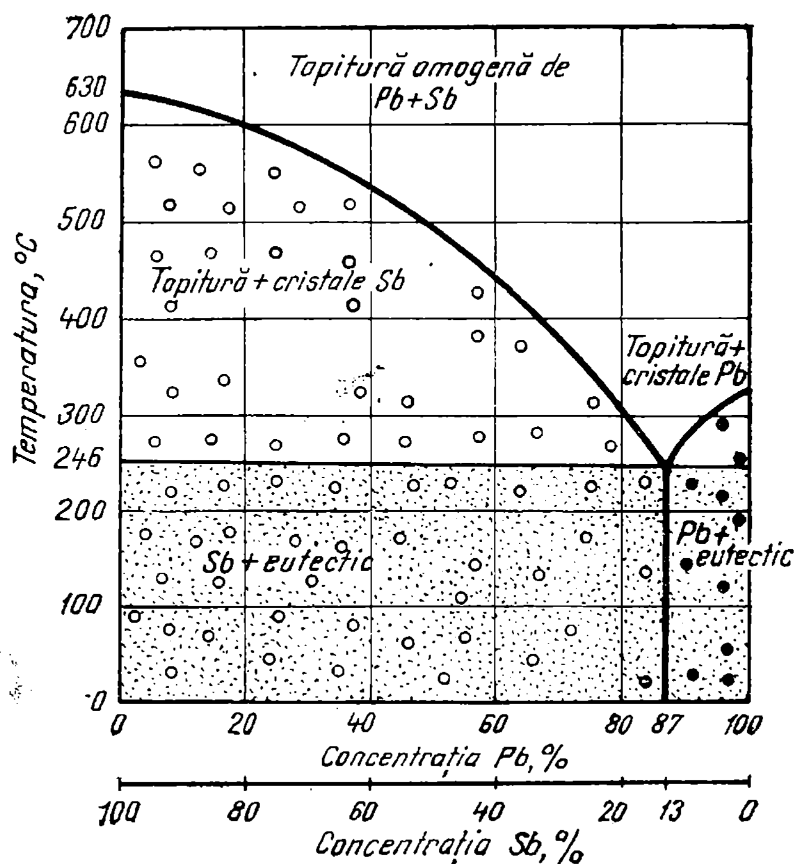


Fig. 178. Diagrama de echilibru a aliajului Sb—Pb.

schimbe compoziția, formînd un amestec de cristalite de antimoniu și de plumb. La alte proporții de Pb și Sb, în timpul răcirii se separă prin cristalizare metalul care este în exces față de amestecul eutectic, pînă cînd rămîne un amestec de cele două metale de proporția corespunzătoare eutecticului, care se solidifică simultan ; aliajul va fi format din cristalite ale metalului în exces, înconjurate de cristalite de eutectic. Deci este neomogen.

Și alte metale pot forma aliaje eutectice, fiecare pereche de metale avînd un anumit eutectic. De exemplu, eutecticul Pb- Sn corespunde compoziției 38,1% Pb și 61,9% Sn și are temperatura eutectică 183,3°C ; eutecticul Pb-Ag corespunde compoziției 97,5% Pb și 2,5% Ag, temperatura eutectică fiind 304°C ; eutecticul Sn-Zn corespunde compoziției 89% Sn și 11% Zn, temperatura eutectică fiind 204°C.

2. *Aliaje rezultate din metale care după solidificare sînt miscibile între ele în orice proporție și formează soluții solide.* La asemenea aliaje, punctele de topire scad o dată cu creșterea conținutului de metal mai ușor fuzibil al aliajului ; ele nu coincid decît rareori cu punctele de solidificare (fig. 179). Unind punctele temperaturilor de începere a solidificării (*1*, *3*, *5*, *7*), cum și punctele de solidificare completă a aliajelor (*2*, *4*, *6*, *8*) formate din două metale A și B, în proporții diferite (*I*), se obțin două curbe (*II*) : curba

superioară *L*, care indică temperaturile la care încep să se separe cristale din topitură, numită *curba liquidus*, și curba inferioară *S*, care indică temperaturile la care s-a terminat cristalizarea aliajelor, numită *curba solidus*.

Prin răcire, indiferent de proporția în care se găsesc metalele între ele, topitura se întărește formînd cristale mixte alcătuite dintr-un amestec

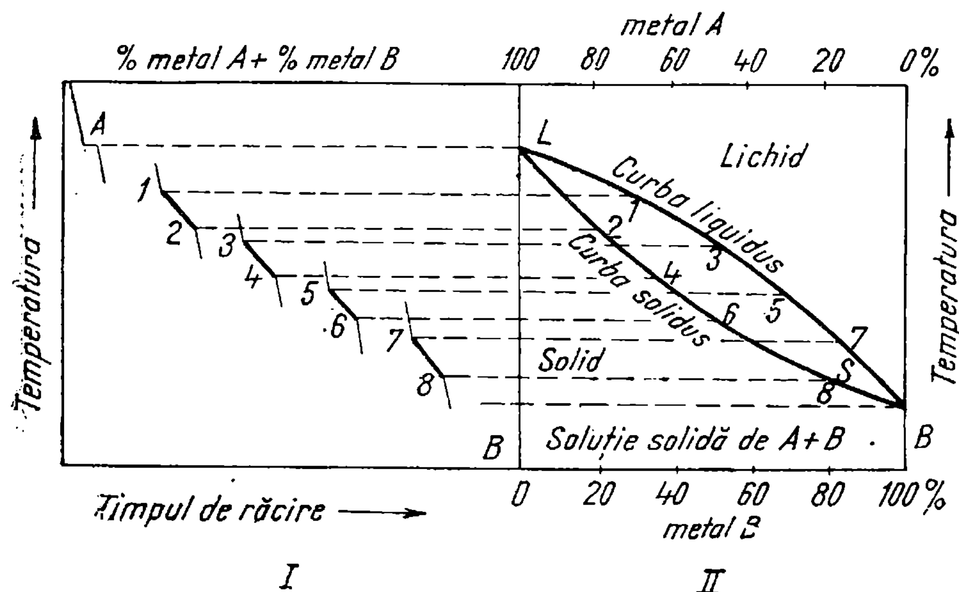


Fig. 179. Curbele de răcire și diagrama de echilibru la aliaje cu miscibilitate completă.

omogen al metalelor A + B obținute prin topire; de aceea, asemenea aliaje sînt considerate ca soluții solide. La o temperatură oarecare, faza lichidă conține relativ o cantitate mai mare din componentul care micșorează punctul de solidificare decît faza solidă.

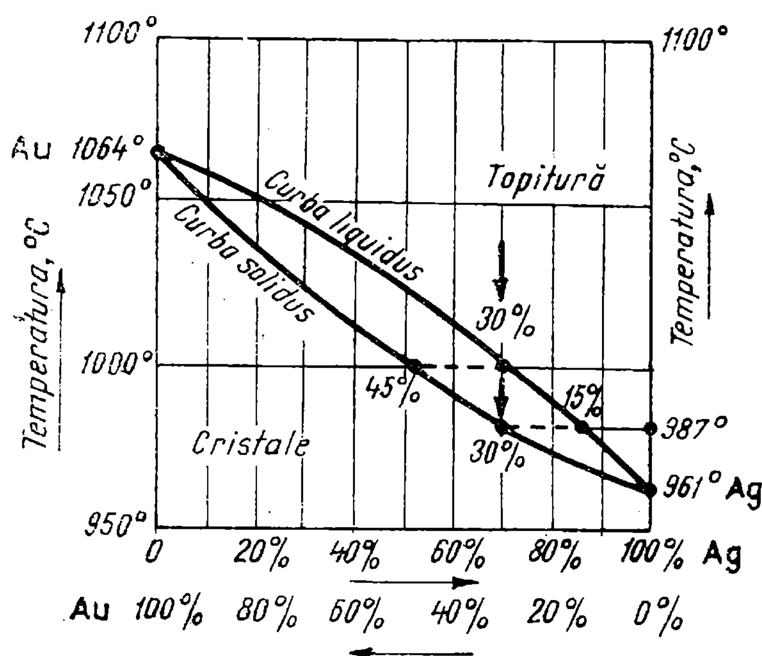


Fig. 180. Diagrama de echilibru a unui aliaj Au—Ag.

Ca exemplu se indică un aliaj aur-argint. Dacă un asemenea aliaj, cu o compoziție fixă de 30 % Au, este supus răcirii la temperatura de 1 000°C, el începe să se solidifice și, la 987°C, devine solid (fig. 180). La începutul solidificării (la 1000°C) se separă însă un aliaj cu 45 % Au (corespunzător intersecției curbei solidus cu orizontala temperaturii de 1 000°C). Ca urmare topitura sărăcește în aur, așa încît punctul ei de solidificare scade, pînă cînd în cele din urmă se solidifică un aliaj ce conține 15 % aur. Aceasta corespunde intersecției or-

donatei de 30% Au cu curba solidus la 987°C și orizontala pînă la întretăierea cu curba liquidus (15% Au).

Aliaje de acest tip formează și Cu-Ni, Cu-Au, Fe-Ni, Fe-Co etc.

Cercetările cu raze X au arătat că soluțiile solide sînt de mai multe tipuri. Dacă metalele componente sînt izomorfe și au atomi cu dimensiuni

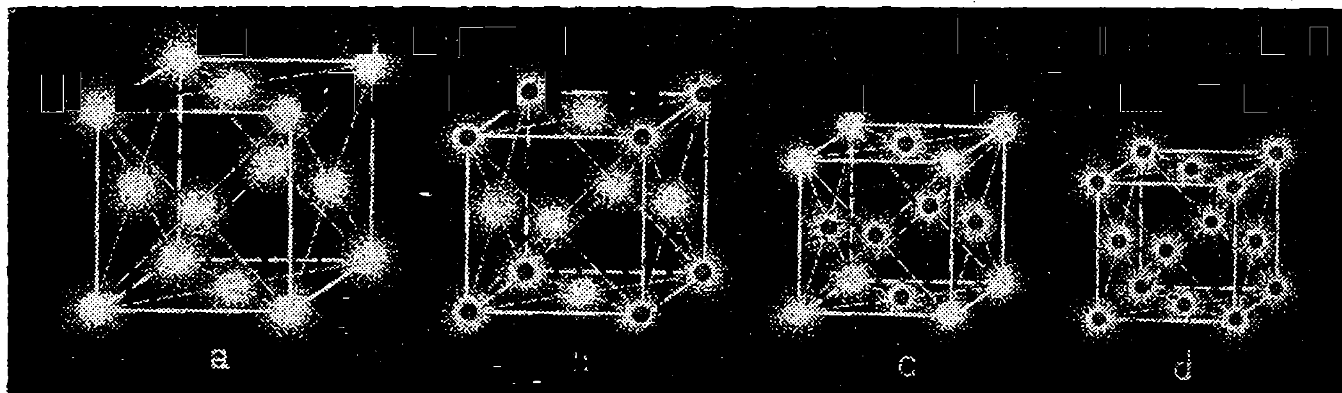


Fig. 181. Rețeaua cristalină a aliajelor Au—Cu :
a — aur pur (100% Au); *b* — aliaj 75% Au și 25% Cu; *c* — aliaj 25% Au și 75% Cu; *d* — cupru pur (100% Cu).

foarte asemănătoare, atunci atomii unui metal pot înlocui atomii celuilalt metal, în orice punct al rețelei cristaline. Asemenea aliaje sînt soluții solide de *substituție*, de exemplu aliajul Au-Cu (fig. 181). Cînd atomii unuia din metalele care se dizolvă au dimensiuni mai mici, ei pot pătrunde în spațiile rețelei cristaline, printre atomii celuilalt metal (fig. 182). Aliajele rezultate sînt soluții solide de *interstiție* (*pătrundere*), de exemplu aliajele Fe-C (fonta și oțelul). Aceste aliaje se caracterizează prin duritate mare.

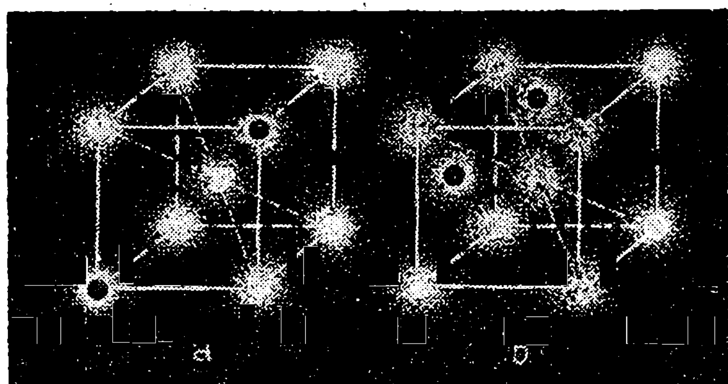


Fig. 182. Structura soluțiilor solide :
a — soluție solidă de substituție; *b* — soluție solidă de interstiție.

3. *Aliaje formate din metale care după solidificare sînt parțial miscibile.* Unele metale miscibile în stare topită, la răcire sînt numai parțial solubile între ele. De exemplu, un metal A poate forma cu o anumită cantitate de metal B, o soluție solidă după cum și metalul B poate dizolva o anumită cantitate de metal A, formînd o altă soluție solidă. În acest caz pot fi prezente trei faze, — două solide și una lichidă (topitura). Întregul sistem este invariant; curbele de echilibru solid-lichid vor avea o discontinuitate. În fig. 183, *AC* și *BC* reprezintă curbele liquidus, iar *AD* și *BE* curbele solidus corespunzătoare. De-a lungul curbei *AD* solidele pot fi considerate ca soluții de B în exces de A (tip S_1); în mod similar de-a lungul lui *BE* soluțiile solide sînt de

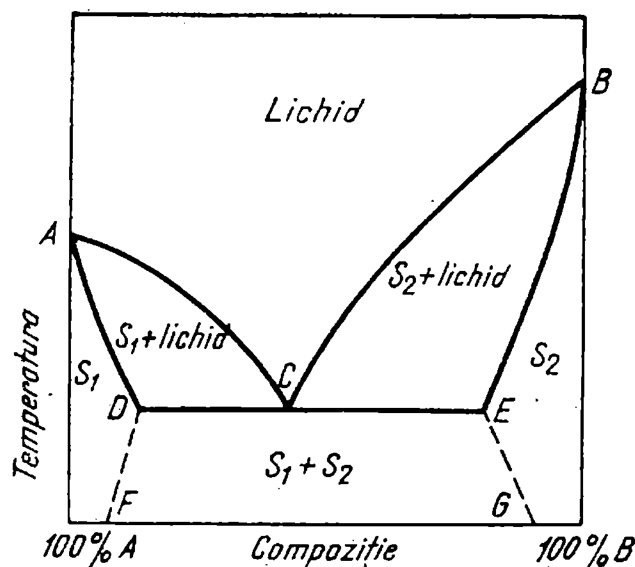


Fig. 183. Diagrama de echilibru a unui aliaj parțial solubil după solidificare.

A în exces de B (tip S_2). Cele două curbe liquidus se întîlnesc în punctul *C*, care este punctul eutectic al sistemului. Spre deosebire de eutecticul format de metale nemiscibile în stare solidă (fig. 177), eutecticul în cazul de față nu este format din componente pure, ci de cele două soluții solide reprezentate prin punctele *D* și *E*. Se poate vedea că eutecticul *C* este un punct invariant pentru întregul sistem : este cea mai joasă temperatură la care pot exista faze lichide.

Sistemele care dau curbe de acest tip sînt intermediare între sistemele formate din componente complet nemiscibile în stare solidă și cele care formează serii continue de soluții solide. Astfel, dacă se consideră că cele două metale devin din ce în ce mai miscibile, punctele *D* și *E* se apropie, și în final coincid cu *C*. Pe de altă parte, dacă metalele A și B sînt considerate că devin din ce în ce mai puțin miscibile, punctele *D* și *E* se depărtează, și în final compozițiile lor coincid cu cele ale metalelor pure (fig. 177).

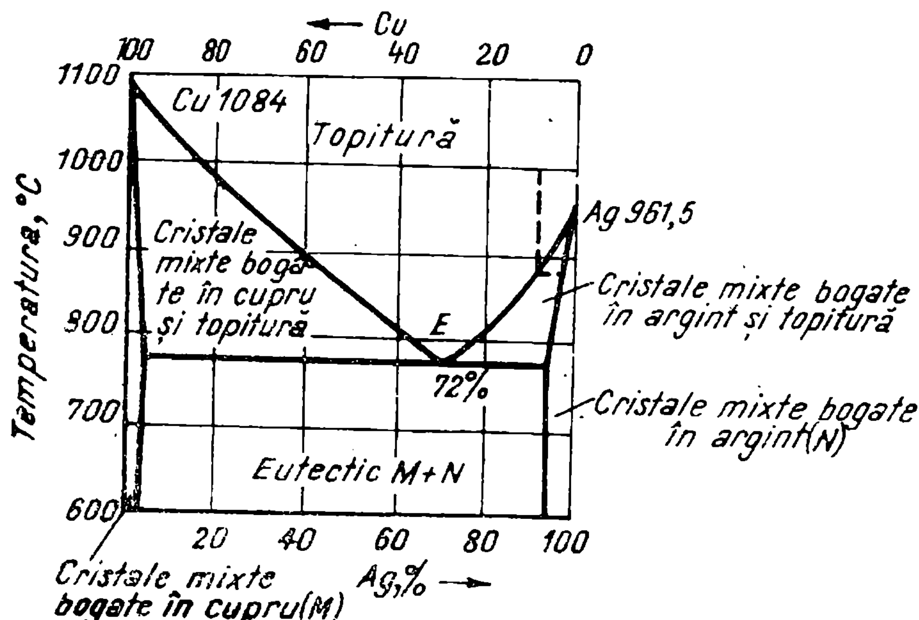


Fig. 184. Diagrama de echilibru a unui aliaj Cu-Ag.

Un exemplu de aliaj de metale care după solidificare sînt parțial miscibile între ele, este aliajul Cu-Ag. Dacă, de exemplu, aliajul conține 90% Ag, prin răcirea topiturii încep să se separe cristale mixte conținînd 97% Ag și 3% Cu. Pe măsura răcirii, curba punctelor de solidificare coboară, iar la eutectic, la 778°C, se separă cristale mixte formate din 72% Ag și 28% Cu (fig. 184).

Aliaje de acest tip mai sînt : Pb-Bi ; Pb-Cu ; Zn-Sn ; Ag-Cu etc.

4. *Aliaje rezultate din metale care pot forma între ele combinații intermetalice.* Dacă două metale A și B pot forma între ele o combinație AB, atunci diagrama de echilibru are forma arătată în fig. 185.

Cele două ramuri *AC* și *BE* reprezintă compozițiile lichidului în echilibru cu solidul A, respectiv, B, la diferite temperaturi. Porțiunea centrală *CDE*, care arată un maxim, reprezintă sistemul lichid în echilibru cu compusul solid AB.

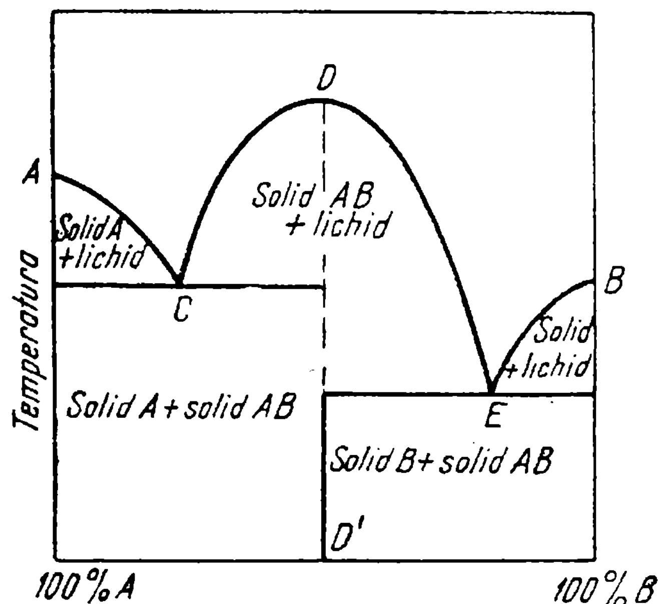


Fig. 185. Diagrama de echilibru a unei combinații intermetalice.

Dacă compusul solid este format din părți egale de A și B, atunci punctul *D'* este media între A și B în stare pură. Prin urmare, la punctul *D*, faza lichidă și faza solidă au aceeași compoziție; *D* este punctul de topire al combinației. În acest caz se spune că combinația AB are un *punct de topire congruent*, deoarece coexistă solidul și lichidul de aceeași compoziție. Punctul de topire al combinației intermetalice poate să fie mai mare, sau mai mic, sau între cele două puncte de topire al celor două metale A și B.

Din diagramă se observă că există două puncte eutectice : la punctul *C* se separă solidele A și AB, în timp ce la punctul *E* se separă solidele B și AB. Diagrama de acest tip poate fi considerată formată din două diagrame, cea din stînga reprezentînd condițiile echilibrului de fază a sistemului A și AB, iar cea din dreapta reprezentînd condițiile echilibrului de fază a sistemului B și AB.

Combinația metalică apare ca o fază independentă, ca și metalul pur. De exemplu, un aliaj Mg—Zn poate fi considerat format din două sisteme parțiale: un sistem $MgZn_2$—Mg și un alt sistem ZnMg-Zn_2. Ca urmare apar două eutectice, care de fiecare dată conțin drept component combinația metalică, o dată cu zinc și altă dată cu magneziu (fig. 186).

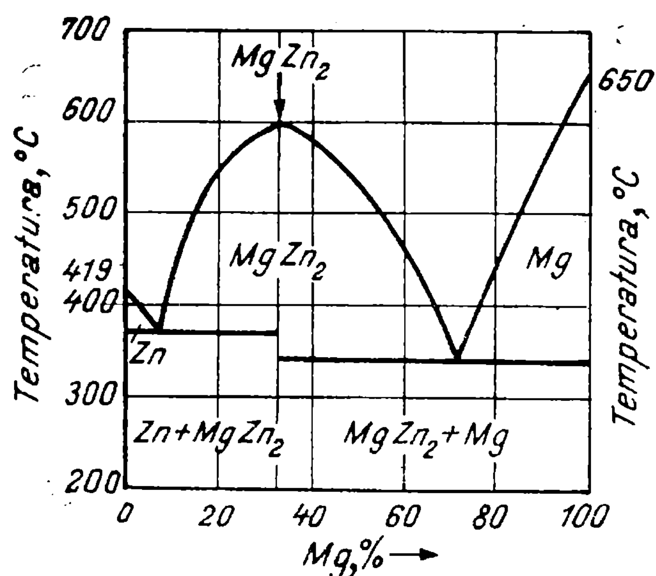


Fig. 186. Diagrama de echilibru a unu aliaj Mg—Zn.

Tot așa, în structura alamelor s-au observat cristale cu compoziția $CuZn_3$. Alte combinații intermetalice sînt Cu_3Sn, Ag_2Zn_5.

De multe ori aceleaşi metale pot da între ele diferite combinaţii, de exemplu : AuZn, Au_3Zn_5, $AuZn_3$ sau Na_2Pb, Na_2Pb_5, Na_4Pb, Na_4Pb_9 etc. În aceste combinaţii intermetalice valenţele nu corespund cu valenţele elementelor, aşa cum sînt manifestate în săruri. Combinaţiile intermetalice cu wolfram, crom, titan, vanadiu, molibden sînt caracterizate printr-o deosebită duritate. De aceea, ele se găsesc în structura oţelurilor speciale sau aliajelor dure.

Uneori, combinaţia intermetalică este instabilă şi se descompune la o temperatură inferioară punctului său de topire, astfel încît nu poate exista solidul în echilibru cu faza lichidă avînd aceeaşi compoziţie. Aceasta înseamnă că nu au un punct de topire propriu-zis. Exemple de asemenea combinaţii sînt $Au-Sb_2$, Na—Bi.

În afară de cele patru tipuri de aliaje se mai întîlnesc şi numeroase cazuri particulare. Aliajele pot fi formate şi din trei sau mai multe componente.

Proprietăţile aliajelor. În afară de densitate, care este de obicei intermediară faţă de densităţile componentelor, proprietăţile fizice ale aliajelor nu sînt intermediare proprietăţilor fizice ale metalelor componente ; chiar mici cantităţi de alte metale sau nemetale adăugate topiturii îi schimbă considerabil proprietăţile.

Culoarea aliajului nu este o nuanţă intermediară a culorii componentelor. De exemplu un aliaj Ag—Cu capătă o nuanţă roşiatică abia de la un conţinut mai mare de 70% cupru.

Duritatea, în general, devine mai mare, motiv pentru care se şi elaborează aliajele. Modul cum variază duritatea depinde de natura aliajului format. Dintre toate aliajele, compusul intermetalic prezintă duritatea cu mult mai mare decît duritatea fiecăruia dintre componente.

Rezistenţa mecanică este mai mare decît la metalele componente, pînă la o anumită compoziţie, după care descreşte. În cazul unor compuşi intermetalici, rezistenţa aliajului scade sensibil.

Conductibilitatea electrică depinde de asemenea de structura aliajului ; ea este mai mică decît conductibilitatea electrică a componentelor, mai ales în cazul soluţiilor solide.

Temperatura de topire a aliajelor care formează eutectice fiind mai joasă decît aceea a componentelor, influenţează favorabil capacitatea de turnare, unul din criteriile de apreciere a aliajelor în tehnică.

COROZIUNEA

Metalele şi aliajele din care sînt construite maşinile şi uneltele, cu timpul sînt atacate şi distruse, începînd de la suprafaţă către interior. Acest proces de distrugere a metalelor şi aliajelor este datorit reacţiilor chimice dintre metal şi mediul înconjurător ; el se numeşte *coroziune*.

Coroziunea este un fenomen complex. După natura fenomenelor care provoacă atacul metalelor se deosebesc ca tipuri de coroziune :

— *coroziunea chimică* — produsă prin acţiunea gazelor uscate sau a neelectroliţilor asupra metalelor; ea nu este însoţită de apariţia unui curent electric;

— *coroziunea electrochimică* — produsă prin acţiunea curenţilor electrici locali rezultaţi între metal şi electrolitul cu care este în contact.

Coroziunea chimică. La temperaturi mai înalte, gaze ca: oxigenul, bioxidul de sulf, hidrogenul sulfurat, clorul, acidul clorhidric gazos, bioxidul de carbon, provoacă coroziunea chimică a aparatelor şi pieselor cu care vin în contact. (Dacă aceste gaze sînt în stare umedă, coroziunea produsă de ele este de natură electrochimică, deoarece în prezenţa umidităţii bioxidul de sulf trece în acid sulfuros, bioxidul de carbon în acid carbonic etc.) Coroziunea are loc numai în prezenţa unui oxidant (care de obice este oxigenul din aer); cu cît temperatura este mai înaltă, cu atît coroziunea este mai intensă. Astfel, clorul acţionează asupra metalelor la temperaturi peste 200°C, acidul clorhidric gazos la temperaturi peste 300°C, bioxidul de sulf sau bioxidul de azot la temperaturi peste 500°C etc.

Pelicule protectoare. Multe metale, sub acţiunea oxigenului din aer, chiar la temperatura obişnuită, se acoperă cu o peliculă foarte subţire formată din oxidul metalului respectiv. Grosimea peliculei depinde de natura metalului, de natura mediului, de temperatură etc. Cînd pelicula nu este poroasă, nu se dizolvă într-un mediu agresiv şi are o bună aderenţă faţă de metalul de bază, atunci ea protejează restul metalului de înaintarea coroziunii. O astfel de peliculă formează aluminiul şi magneziul. Spre deosebire de aluminiu, fierul prin oxidare formează o peliculă poroasă, cu slabă aderenţă şi uşor atacabilă; ea nu are acţiune protectoare pentru restul metalului. Fierul devine însă mai stabil cînd este cufundat scurt timp în acid azotic concentrat. Această stabilitate a metalului, numită *pasivitate*, este datorită formării la suprafaţa lui a unei pelicule protectoare, rezultată în cele mai multe cazuri prin acţiunea mediilor oxidante asupra metalului. Îndepărtarea peliculei protectoare duce la depasivizarea metalului, adică la trecerea lui în stare activă.

Principiile fundamentale ale teoriei pasivităţii metalelor prin formarea unei pelicule de oxid au fost stabilite încă din anul 1836 de *N. Faraday*.

Coroziunea electrochimică. În cele mai multe cazuri, coroziunea este un proces electrochimic. Ori de cîte ori sînt prezente două metale diferite sau un metal conţine impurităţi, sau există o diferenţă de concentraţie etc., se creează diferenţe de potenţial şi deci curenţi electrici care provoacă coroziunea.

Înţelegerea fenomenului de coroziune electrochimică se face pe baza cunoaşterii formării curenţilor electrici în elementele galvanice (v. „Noţiuni de electrochimie"). După cum s-a arătat, orice metal cu potenţial de oxidare mai pozitiv decît cel al hidrogenului poate înlocui într-un electrolit acest element din soluţie. Deşi în cazul zincului, în soluţie neutră $E_0 = +0,41$ V, degajarea de hidrogen începe însă de abia la $-1,11$ V din cauza supratensiunii zincului, care este de 0,7 V. Cînd concentraţia în ioni de hidrogen creşte, atunci potenţialul de degajare a gazului devine

mai puțin negativ și deci tendința metalului de a trece în soluție crește. Astfel, într-o soluție de acid tare, 2n, potențialul reversibil de hidrogen este zero și deci degajarea de gaz la electrodul de zinc începe la −0,7 V. În acizi diluați, însă, zincul trece numai lent în soluție.

Cînd zincul este pus însă în legătură cu o piesă de cupru, ambele piese fiind introduse în acid diluat încît se formează o celulă galvanică în scurtcircuit, atunci viteza de trecere în soluție a zincului este mai mare dar hidrogenul se degajă pe cupru. Zincul, ca metal mai activ, trece în soluție sub formă de ioni (anodul), iar ionii de hidrogen se descarcă pe cupru (catodul); deoarece supratensiunea cuprului este mică (0,2 V), dezvoltarea de hidrogen continuă, o dată cu trecerea zincului în soluție.

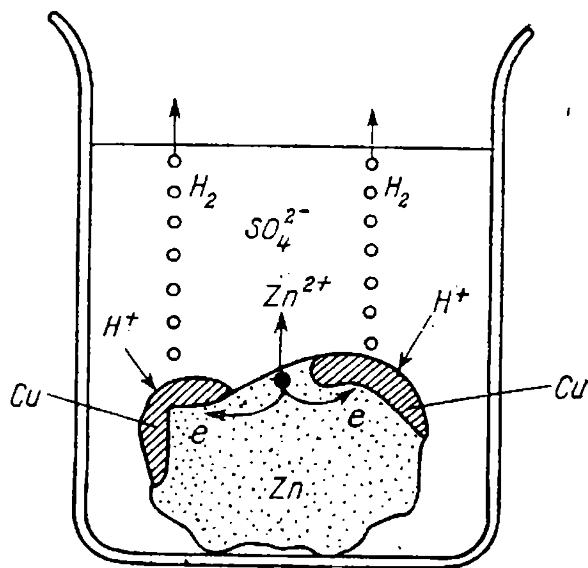


Fig. 187. Schema acțiunii reciproce între zinc și cupru în prezența acidului sulfuric.

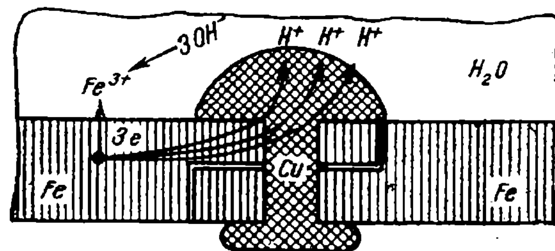


Fig. 188. Coroziunea fierului în contact cu cuprul.

Un rezultat similar se realizează la adăugarea unor mici cantități de sulfat de cupru în soluția în care se găsește zinc în curs de dizolvare : cuprul se depune pe diferite părți ale zincului, stabilind mici elemente galvanice locale în scurtcircuit. Zincul devine anod și se dizolvă, pe cînd hidrogenul se degajă pe cuprul depus (fig. 187). În general, ori de cîte ori, un metal avînd potențialul de oxidare mai pozitiv decît al electrodului de hidrogen este pus în contact cu un alt metal, mai nobil, avînd o supratensiune mică de hidrogen, viteza de dizolvare a metalului inițial este mărită. (Acest mod de atac este uneori numit coroziune de tipul *dezvoltare de hidrogen*.)

Apa, cînd conține bioxid de carbon sau bioxid de sulf, proveniți din aer, devine acidă și poate deveni un mediu prielnic coroziunii. De aceea, construcțiile metalice din centrele industriale a căror atmosferă este bogată în bioxid de carbon și bioxid de sulf, sînt distruse mai repede, mai ales dacă sînt în contact metale diferite, ca în cazul niturilor, legăturilor etc. (fig. 188).

Uneori, coroziunea se produce chiar cînd obiectul metalic este acoperit cu un strat protector, de alt metal, care strat însă este depus defec-

tuos. Astfel, dacă acest strat are pori, agenţii exteriori pot ajunge pînă la metalul de bază (în acest caz există condiţiile unui element local : două metale cu grad diferit de activitate, în contact cu un electrolit).

Straturile protectoare metalice pot fi formate din metale mai active sau mai puţin active decît metalul protejat. În primul caz, de exemplu, cînd o tablă de fier este acoperită în mod defectuos cu un strat de zinc, în locurile unde agentul corosiv ajunge pînă la fier se produc curenţi locali. Zincul, fiind mai activ decît fierul, este distrus şi astfel, în jurul locurilor unde s-au format elementele locale, fierul nu mai este protejat de zinc (fig. 189). Cînd însă fierul este acoperit defectuos cu un strat de staniu,

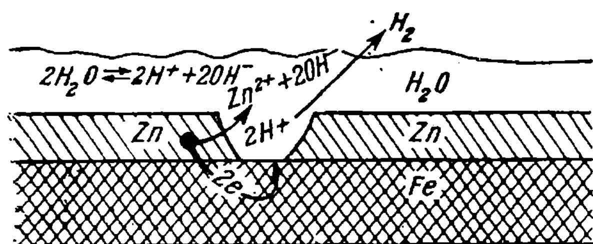


Fig. 189. Coroziunea în cazul protecţiei defectuoase a fierului cu zinc.

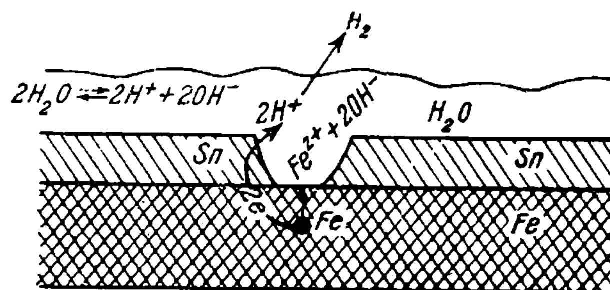


Fig. 190. Coroziunea în cazul protecţiei defectuoase a fierului cu staniu.

în direcţia porilor sau crăpăturilor se formează de asemenea curenţi locali; fierul fiind mai activ decît staniul, este distrus. Prin urmare, în acest caz, stratul protector se menţine, însă metalul ce trebuie protejat este distrus; această coroziune a fierului este mai intensă decît atunci cînd fierul nu este acoperit cu staniu (fig. 190).

Din cauza existenţei condiţiilor formării elementelor locale, un metal care conţine impurităţi se corodează mult mai uşor decît un metal în stare pură. Astfel, oţelul fiind format din fier care conţine ca impuritate cementita, Fe_3C, formează un număr mare de elemente locale în care granulele de fier reprezintă electrozii negativi, iar cementita electrozii pozitivi. În contact cu aerul umed se produc curenţi electrici locali care cauzează coroziunea oţelului, adică ruginirea.

Pe baza unor determinări a fost emisă şi o altă teorie asupra coroziunii fierului. După această teorie, factorul principal care provoacă coroziunea fierului este ionul de hidrogen provenit din vaporii de apă existenţi în atmosferă ; pătrunzînd în suprafaţa metalului, el măreşte numărul centrelor în care oxigenul se combină cu fierul, provocînd o coroziune mult mai accentuată a metalului. Această ipoteză reduce la minimum rolul reacţiilor electrochimice în procesul de coroziune.

Aliaje şi metale rezistente la acţiunea coroziunii. Pentru a împiedica coroziunea construcţiilor şi instalaţiilor metalice, care poate duce la distrugerea lor, se folosesc materiale de construcţii rezistente din punct de vedere chimic, cum sînt oţelurile speciale, metalele neferoase mai puţin active şi diferite aliaje. Astfel, introducerea unor metale ca crom, mangan, nichel etc. în compoziţia oţelului, îi imprimă calităţi antioxidante. Oţelurile şi fontele

inoxidabile sînt larg folosite în industria electrochimică, precum și acolo unde se cere o mare rezistență chimică a materialelor de construcție.

Nichelul, în aliaj cu cromul, îi mărește rezistența chimică. De aceea, majoritatea oțelurilor crom-nichel sînt inoxidabile și antiacide. Aliajele nichelului cu cuprul sau cu molibdenul au o rezistență chimică foarte mare în majoritatea mediilor agresive.

Plumbul este de asemenea foarte mult folosit la construirea aparatelor și instalațiilor chimice, datorită rezistenței sale chimice.

Aluminiul are o rezistență chimică ridicată într-o serie de medii agresive ; cu cît este mai pur, cu atît este mai puțin supus coroziunii. De aceea, pentru confecționarea aparaturii chimice se întrebuințează aluminiu foarte pur. Aliajele de aluminiu nu sînt însă rezistente din punct de vedere chimic.

O deosebită rezistență față de coroziune prezintă metalele prețioase : argintul, aurul și, îndeosebi, platina.

În ultimii ani a început să se folosească pentru construcția aparaturii chimice, pentru medii de mare agresivitate, tantalul, asupra căruia acționează doar combinațiile acidului fluorhidric și oleumul.

Protecția împotriva coroziunii. Deși există metale și aliaje care prezintă o bună rezistență la coroziune, cum sînt oțelurile speciale și metalele mai puțin active, acestea sînt de obicei scumpe și greu accesibile. De aceea s-au stabilit diferite metode pentru a proteja contra coroziunii materiale uzuale, ușor accesibile.

Cauzele coroziunii fiind variate, și metodele de protecție sînt variate ; ele se pot însă clasifica în cîteva categorii mari : straturi protectoare, inhibitori și pasivizatori, condiționarea mediului corosiv, protecția catodică etc.

Straturile protectoare. Acestea sînt cele mai vechi și mai aplicate metode de protecție. În diferite construcții, mai ales în industria chimică, metalele cu bună rezistență mecanică se acoperă la suprafață cu un strat protector uniform, aderent, lipsit de pori, care să aibă o rezistență chimică bună. După natura lor, straturile protectoare pot fi : metalice, anorganice și organice.

a) *Straturile metalice* pot fi obținute prin diferite procedee : galvanizarea, metalizarea, difuziunea, cufundarea în metal topit, placarea etc.

Galvanizarea constă în depunerea unui strat prin electroliză. Stratul metalic depus prin această metodă este foarte pur și are grosime uniformă. În general, pentru acoperirea fierului se folosește zincul, cromul și plumbul, mai rar nichelul, staniul etc.

Metalizarea constă în aplicarea metalului protector, în stare topită și pulverizată pe suprafața care trebuie protejată. Metalizarea se face cu flacără oxiacetilenică în care se topește o sîrmă din metalul ce trebuie depus, pulverizarea fiind făcută cu aer comprimat. Metalizarea se folosește la acoperirea rezervoarelor sau a mașinilor mari, sau la refacerea suprafețelor uzate ale pieselor. În industria chimică se metalizează fierul cu plumb, cu aluminiu sau cu oțel inoxidabil.

D i f u z i u n e a constă în tratarea suprafeței unui metal cu un metal de protecție ; la temperatura înaltă la care are loc operația, la suprafața metalului se formează un strat protector alcătuit dintr-o soluție solidă a celor două metale. Astfel, prin difuziunea aluminiului, fierul, fonta și oțelul se acoperă cu un strat superficial format dintr-o soluție solidă ce conține 20—30% Al, care prezintă o rezistență bună față de coroziune. Procedeul de acoperire a fierului cu aluminiu, prin difuziune, se numește *alitare*, cu crom se numește *termocromare*, cu siliciu se numește *siliciere* etc.

C u f u n d a r e a î n m e t a l t o p i t se face de obicei pentru acoperirea fierului cu un metal care are un punct de topire mai mic, de exemplu plumbul, staniul, zincul. *Plumbarea* la cald se folosește în industria chimică la protejarea agitatoarelor, robinetelor, pompelor antiacide etc. ; *cositorirea* este folosită mai ales în industria alimentară pentru acoperirea cutiilor de conserve sau vaselor de cupru ; *zincarea* este aplicată pentru protejarea tablei de acoperiș.

P l a c a r e a constă în presarea sau laminarea, la cald, a două metale diferite. Metalul care trebuie placat se toarnă într-o formă căptușită cu metalul protector, după care se laminează. Așa se obțin plăci, bare sau sîrme bimetalice. Aderența stratului protector la metalul de bază se face atît datorită forțelor mecanice, cît și datorită difuziunii. Pentru aparatură în industria chimică se placheazâ uneori oțel cu nichel sau cu un oțel de crom-nichel ; aliajele de aluminiu se placheazâ cu aluminiu pur, zincul cu aluminiu etc.

b) *Straturile anorganice* sînt și ele de diferite tipuri. Astfel, suprafața obiectului metalic se poate supune unor tratamente chimice pentru obținerea unei pelicule ce prezintă o bună rezistență la coroziune. Aceasta se realizează prin diferite metode : oxidare, fosfatare etc.

O x i d a r e a constă în formarea pe suprafața metalică a unei pelicule din oxidul metalului, sub acțiunea aerului (de exemplu în cazul aluminiului). Adeseori stratul natural de oxid crește cînd metalul este supus unor tratamente speciale cu oxidanți puternici sau pe cale electrochimică.

F o s f a t a r e a constă în formarea pe suprafața obiectelor metalice a unei pelicule protectoare formate din fosfatul metalului respectiv. Aceasta se realizează prin introducerea metalului în soluții acide de fosfați de fier, de zinc sau de mangan.

E m a i l a r e a metalelor constă în depunerea pe suprafața lor a unor straturi vitrificate, opace. Emailul trebuie să aibă un coeficient de dilatare apropiat de cel al metalului pe care se depune ; altfel crapă. Emailul apără bine metalul, însă schimbări bruște de temperatură sau lovituri pot produce fisurarea stratului de email. În industria chimică se folosește un email special cu proprietăți antiacide. În mod obișnuit, emailul ordinar este folosit la protejarea obiectelor de metal pentru uz casnic : ligheane, oale, gălcți etc.

c) *Straturile organice* formează un izolant între metal și mediul coroziv. Ele trebuie să fie adezive, continue și impermeabile.

Peliculele formate de lacuri și vopsele sînt dintre cele mai vechi și cunoscute straturi organice. Construcțiile de oțel, cum și podurile, hangarele, etc. sînt vopsite, pentru a fi apărate de agenții atmosferici, cu diferite vopsele de ulei de in fiert; conductele de fontă sau de oțel îngropate în pămînt sînt acoperite în prealabil cu straturi de bitum.

Cauciucul natural sau *sintetic*, cum și unele materiale plastice, formează straturi cu bune proprietăți protectoare. Rezervoarele pentru acidul clorhidric se construiesc din tablă de oțel căptușită cu cauciuc.

În ultimul timp, în industria chimică se folosește tot mai mult protecția aparaturii cu *lacuri* sau *foi de rășini sintetice* (fenolice, polivinilice, polietilenice etc.), care au proprietăți de rezistență chimică.

Inhibitori și pasivizatori. Inhibitorii sînt substanțe care, adăugate mediului corosiv, micșorează sau chiar anulează viteza de coroziune. Nu există reguli generale asupra naturii inhibitorului; fiecare caz trebuie studiat în parte. De exemplu, hidroxizii, cromații, carbonații, micșorează viteza de coroziune a fierului și altor metale; săruri de magneziu, de zinc sau de nichel au o acțiune similară asupra oțelului. Pasivizatorii acționează, asupra metalului modificîndu-i potențialul față de soluția în care este introdus. De exemplu, cromatul adăugat într-un electrolit, pasivizează fierul.

Condiționarea mediului corosiv. Uneori coroziunea metalelor poate fi atenuată dacă se îndepărtează componentele corosive din mediul cu care vine în contact metalul. Astfel, apele pentru cazanele de abur, în vederea îndepărtării bioxidului de carbon și a oxigenului dizolvate în ele, sînt supuse unor tratamente speciale.

Protecția catodică. O nouă metodă de protecție contra coroziunii o reprezintă îndrumarea fluxului de electroni în direcție opusă aceleia în care are loc coroziunea metalului, prin crearea în mod artificial a unui cuplu galvanic special. De exemplu, prin introducerea în cazanul de abur a unei table de zinc, ca urmare a cuplului galvanic rezultat, acțiunea corosivă a mediului este îndreptată asupra zincului (noul catod) și astfel pereții cazanului de oțel sînt protejați. Datorită acestei protecții catodice pot fi apărate contra coroziunii conducte de oțel îngropate, rezervoare, instalații pentru apă etc.

Prin aplicarea metodelor moderne de protecție împotriva coroziunii se economisesc anual mii de tone de materiale metalice, care altfel ar fi distruse. De aceea, dezvoltarea tehnicii moderne pune în fața tehnicienilor și a oamenilor de știință nu numai sarcina de îmbunătățire a calităților materialelor existente, ci și aceea de descoperire a celor mai eficace mijloace de protecție a acestora.

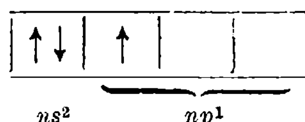
29

GRUPA A III-A PRINCIPALĂ A SISTEMULUI PERIODIC

CARACTERIZAREA GRUPEI

Grupa a III-a principală a sistemului periodic cuprinde elementele *bor*, B, și *aluminiu*, Al, foarte răspîndite în natură, și trei elemente rare : *galiul*, Ga, *indiul*, In, și *taliul*, Tl.

Atomii acestor elemente au în stratul electronic exterior trei electroni de valență :



De aceea, numărul lor de oxidare maxim este trei ; aceasta se manifestă mai ales în combinațiile halogenate și în cele oxigenate. Borul și aluminiul formează numai un număr redus de combinații în care manifestă numere inferioare de oxidare, pe cînd galiul, indiul și taliul pot fi trecuți ușor în stări de oxidare inferioare ; taliul, în combinațiile sale, are mai mult gradul de oxidare +1 decît +3.

Aceasta se datorește faptului că borul și aluminiul folosesc simultan cei trei electroni (s^2p^1) la formarea legăturilor ; cînd atomul se găsește în stare excitată, un electron din nivelul s trece pe nivelul p, așa încît rezultă trei orbitali hibrizi s^1p^2. Elementele galiu, indiu și taliu prezintă două numere de oxidare : cînd participă numai electronul p și cînd intervin și cei doi electroni s (hibridizarea se face însă mai greu decît în cazul borului și aluminiului).

Borul nu formează ioni, iar aluminiul numai în puține cazuri. Celelalte elemente din grupă pot ioniza formînd cationi trivalenți, X^{3+} :



$$X - 3e = X^{3+}$$

Galiul și indiul pot forma și cationi monovalenți, X^+ ; combinațiile corespunzătoare sînt însă nestabile.

Borul formează numai covalențe; de asemenea, și celelalte elemente ale grupei formează covalențe.

În afară de covalența obișnuită, trei, a grupei, manifestată de atomul în stare excitată, adică avînd hibridizarea s^1p^2, elementele grupei pot forma și legături coordinative, în care atomii lor au rol de acceptori. Valența lor de coordinație obișnuită este patru; aluminiul poate manifesta și numărul de coordinație șase.

Proprietățile fizice ale elementelor grupei sînt indicate în tabela 38. Se observă că galiul, indiul și taliul se deosebesc mult de aluminiu și, mai ales, de bor, în ceea ce privește punctele de topire și densitatea.

Tabela 38

Caracteristicile elementelor din grupa a III-a principală a sistemului periodic

Numele și simbolul elementului	Bor B	Aluminiu Al	Galiu Ga	Indiu In	Taliu Tl
Numărul atomic	5	13	31	49	81
Configurația electronică exterioară	$2s^2\ 2p^1$	$3s^2\ 3p^1$	$4s^2\ 4p^1$	$5s^2\ 5p^1$	$6s^2\ 6p^1$
Masa atomică	10,81	26,98	69,72	114,82	204,37
Densitatea, g/cm^3 (s)	2,34	2,70	5,91	7,31	11,85
Punctul de topire, °C	2 300	660	29,79	156,4	302,5
Punctul de fierbere, °C	2 550	2 270	2 070 ?	2 300?	1 450 ?
Potențialul de ionizare, eV	8,29	5,98	6,00	5,78	6,10
Electronegativitatea (Pauling)	2,0	1,5	1,6	1,7	1,8
Raza de covalență, Å	0,82	1,18	1,26	1,44	1,48
Raza ionică în cristal[1]) (pt. X^{3+}),Å	(0,20)	0,57	0,65	0,95	0,95

[1]) Razele teoretice sînt notate în paranteze.

Punctul de topire foarte ridicat la bor indică o legătură puternică între atomii lui în stare solidă. Rețelele metalice ale celorlalte elemente se pot rupe cu mai multă ușurință și punctele lor de topire sînt deci mai scăzute. Punctele de fierbere ale elementelor grupei sînt ridicate și, în general, descresc cu creșterea masei atomice. Cu excepția borului, celelalte elemente se remarcă prin domeniul larg între punctul de topire și punctul de fierbere, proprietate deosebit de pronunțată la galiu.

Din elementele grupei a III-a principale, numai borul are caracter nemetalic, dar destul de atenuat; toate celelalte elemente au caracter metalic. Accentuarea caracterului electropozitiv al elementelor din grupă nu se face însă în mod atît de regulat ca la elementele grupelor I și a II-a principale, și anume de la bor la aluminiu caracterul electropozitiv crește, iar de la aluminiu la galiu și apoi la indiu și taliu, el scade.

Cauza este că, în timp ce de la beriliu la bor și de la magneziu la aluminiu sarcina nucleară crește cu o unitate, de la calciu la galiu ea crește cu 11 unități (deoarece se intercalează *elementele de tranziție*, la care se completează orbitalii *d*). Aceasta duce la o legare mai puternică a electronilor de valență, deci la o slăbire a caracterului electropozitiv. Situația este similară pentru indiu și taliu.

Cu oxigenul, elementele grupei a III-a principale formează oxizi de tipul X_2O_3. Comportarea acestor oxizi variază de la bor la taliu. Astfel, oxidul de bor este o anhidridă acidă. Oxidul de aliminiu se comportă ca anhidridă acidă numai față de baze tari; de obicei se manifestă ca oxid bazic. Oxizii de galiu și de indiu sînt amfoteri cu caracter bazic predominant. Oxidul de taliu (III) este greu solubil, așa încît caracterul amfoter este mai slab; în schimb oxidul de taliu(I) are caracter puternic bazic.

Cu hidrogenul, elementele grupei a III-a principale formează hidruri. Acestea apar în stare liberă numai sub formă asociată [de exemplu $(BH_3)_2$, $(AlH_3)_2$]. Legătura între molecule se face prin punți de hidrogen.

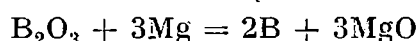
Cu excepția borului, elementele grupei a III-a principale pot forma săruri în care au rol de component electropozitiv. De asemenea formează săruri duble. Astfel, aluminiul, galiul și indiul formează sulfați dubli (alauni) de tipul $M^{I}M^{III}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$; taliul formează sulfați dubli de tipul $M^{I}M^{III}(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$.

Dintre elementele grupei a III-a principale a sistemului periodic mai importante sînt borul și aluminiul.

BORUL, B

Răspîndire în natură. Borul se găsește în natură numai sub formă de combinații cu oxigenul: acid boric, borați, cum și în unii silicați. Combinații ale borului se găsesc în cantități foarte mici în fructe și în multe plante agricole (bumbac, sfeclă de zahăr, tutun etc.). El poate fi considerat ca un hormon anorganic al plantelor (în lipsa lui multe plante se ofilesc).

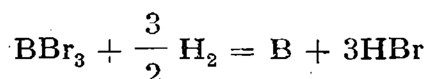
Preparare. Borul se obține prin reducerea anhidridei borice cu magneziu sau sodiu (nu însă cu cărbune, deoarece în acest caz s-ar obține o carbură):



$$B_2O_3 + 3Mg = 2B + 3MgO$$

Borul obținut astfel, denumit și *bor amorf*, se prezintă sub formă de pulbere brună impură.

Borul perfect pur se obține prin trecerea unui amestec de vapori de tribromură de bor, BBr_3, și hidrogen, peste un filament de tantal (sau wolfram):



$$BBr_3 + \frac{3}{2}H_2 = B + 3HBr$$

La presiuni scăzute de BBr_3 și temperaturi de 1 300—1 500°C ale filamentului, borul condensează pe filament sub formă de cristale macroscopice.

Proprietăți. Borul se aseamănă, prin proprietățile lui fizice, cu primele elemente ale grupei a IV-a principale: carbonul și siliciul.

Se cunosc mai multe forme polimorfe ale borului. În stare pură se prezintă sub formă de cristale negre, foarte dure (are duritatea 9), astfel

încît zgîrie toate corpurile, afară de diamant. Are un punct de topire foarte înalt.

Ca şi în cazul carbonului, conductibilitatea electrică a borului, care este foarte mică la temperatură ordinară, creşte o dată cu temperatura (cam de 100 ori la o creştere a temperaturii de la 20 la 600°C.) Datorită acestui fapt, borul este folosit la aparate foarte sensibile pentru măsurarea temperaturilor, prin metode electrice.

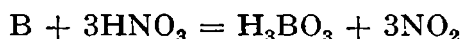
Borul în stare fin divizată este foarte reactiv, deosebindu-se de inerţia chimică pe care o manifestă în stare cristalină compactă. Încălzit la aer la 700°C, borul arde cu flacără roşiatică. Ars în oxigen sau în substanţe care degajă oxigen se volatilizează în parte şi colorează flacăra în verde:



$$4B + 3O_2 = 2B_2O_3; \ \Delta H = -175 \text{ kcal/mol}$$

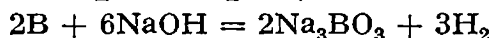
Borul reacţionează la cald cu clorul (la 400°C), dînd triclorura de bor, BCl_3, sau cu bromul (la 700°C), dînd tribromura de bor, BBr_3 etc.; la temperaturi peste 900°C se combină cu azotul formînd nitrura de bor, BN; cu carbonul formează carbura de bor, iar cu unele metale formează boruri.

Borul este indiferent faţă de acizi în condiţii obişnuite; acidul azotic concentrat şi apa regală la cald îl oxidează lent la acid boric:



$$B + 3HNO_3 = H_3BO_3 + 3NO_2$$

Cu alcalii reacţionează prin topire, dînd boraţi:



$$2B + 6NaOH = 2Na_3BO_3 + 3H_2$$

Din cauza afinităţii lui pentru oxigen şi pentru alte elemente electro-negative, borul poate reduce metalele din oxizi, sulfuri şi cloruri.

Întrebuinţări. Consumul de bor era pînă acum cîtva timp relativ mic; astăzi borul se foloseşte la fabricarea oţelurilor speciale (de obicei sub forma unui aliaj de fier cu 10—20 %B, numit *ferobor*), apoi la fabricarea diferitelor aliaje cu Cu, Cr, Si, W etc., întrebuinţate în tehnică pentru calităţile lor remarcabile de rezistenţă mecanică şi chimică. Borul se mai foloseşte încă şi la întărirea grăsimilor, avînd rol de catalizator la hidrogenare.

COMBINAŢIILE BORULUI

În combinaţiile sale, borul este în general tricovalent. Halogenurile au însă şi caracter ionic; ele manifestă tendinţa să hidrolizeze. Aceasta se explică prin sarcina mare a nucleului de bor raportată la un volum atomic mic. Sarcina relativ mare a nucleului de bor explică şi afinitatea acestui element pentru oxigen.

Din cauza proprietăţii lui de a forma covalenţe, borul poate lega concomitent elemente electropozitive şi electronegative, de exemplu hidrogen şi oxigen. Tot din aceeaşi cauză poate forma lanţuri în care atomii de bor sînt uniţi între ei (ca şi atomii de carbon).

Compuşii borului manifestă tendinţa de a forma combinaţii complexe, ca de exemplu acidul fluoroboric, $H[BF_4]$, şi sărurile sale, fluoroboraţii.

Cele mai importante combinaţii ale borului sînt hidrurile, halogenurile, dar mai ales anhidrida borică şi acidul boric.

COMBINAȚIILE BORULUI CU HIDROGENUL

Boranii. Chimia combinațiilor borului cu hidrogenul, adică a *boranilor*, este relativ recentă.

Boranii se pot clasifica în două grupe, cu formulele generale B_nH_{n+4} și B_nH_{n+6}. Toți boranii din prima grupă sînt relativ stabili din punct de vedere termic, pe cînd cei din grupa a doua sînt nestabili.

Nici un boran izolat nu corespunde formulei simple saturate, BH_3; cel mai simplu boran este diboranul, B_2H_6, care în multe proprietăți

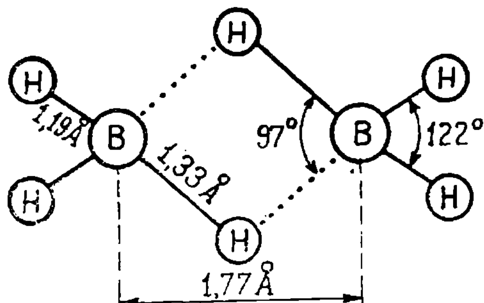


Fig. 191. Structura diboranului.

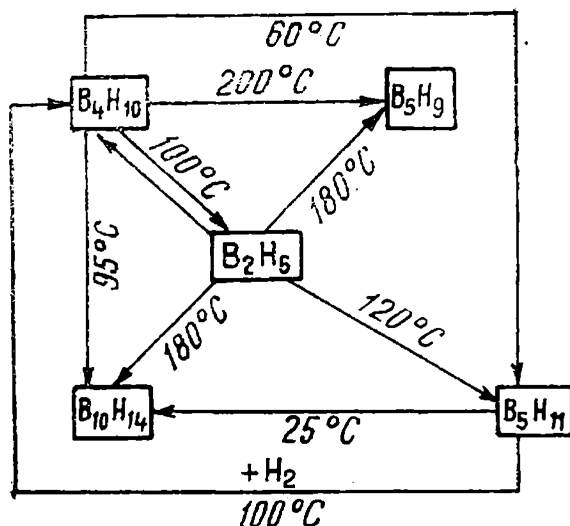


Fig. 192. Conversia reciprocă a boranilor.

fizice se aseamănă cu etanul, C_2H_6. Se deosebește însă de acesta prin configurația electronică.

Măsurători în infraroșu și de difracție electronică au sugerat pentru diboran o structură în care cei doi atomi de bor cu cei patru atomi de hidrogen terminali se găsesc în același plan, iar cei doi atomi de hidrogen care leagă atomii de bor ca punți se găsesc dispuși simetric deasupra și dedesubtul acestui plan (fig. 191).

Dacă se încălzește magneziu metalic cu un exces de trioxid de bor, se obține borura de magneziu, prin a cărei tratare cu un acid (fosforic sau clorhidric) rezultă un gaz format din hidrogen ce conține diferiți *borani*, mai ales tetraboran, B_4H_{10}. Separarea acestora se face prin răcire cu aer lichid, urmată de distilare fracționată. Această metodă este, însă, astăzi folosită numai pentru obținerea hexaboranului, B_6H_{10}.

Diboranul, B_2H_6, se obține cu randamente cantitative prin reacția între o hidrură metalică și trifluorura de bor, BF_3, ca de exemplu din tetrahidroborat de sodiu:



$$3NaBH_4 + 4BF_3 = 3NaBF_4 + 2B_2H_6$$

sau se mai poate prepara prin reacția între triclorura de bor, BCl_3, și hidrogen, peste un catalizator de Cu—Al, la 450°C.

Boranii superiori se obțin prin reacții de „cracare", încălzind diboranul cu hidrogen în condiții anumite (fig. 192).

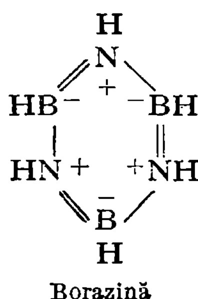
Toți boranii sînt substanțe volatile, cu miros respingător, caracteristic; cei mai mulți se aprind în contact cu aerul. Boranii sînt hidrolizați de apă, dar mai ales de hidroxizi alcalini, cînd rezultă un borat și hidrogen.

Boranii sînt folosiți în ultimul timp pentru prepararea combustibililor pentru rachete de mare distanță.

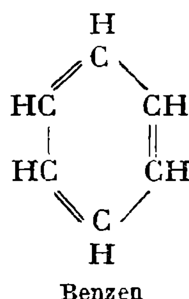
Derivații boranilor. De la borani derivă un număr din ce în ce mai mare de compuși. Dacă se ține seamă și de derivații organici ai borului, chimia boranilor tinde să devină tot așa de complexă și variată ca și chimia compușilor carbonului.

Hidroborații sînt combinații ale boranilor cu metalele; ei sînt de tipul $M^I[BH_4]_n$, unde metalul poate fi un metal alcalin, sau Be, Mg, Al, Ti,Th etc. Dintre hidroborații alcalini, care sînt substanțe nevolatile și stabile, cel mai obișnuit este tetrahidroboratul de sodiu, $NaBH_4$, folosit ca agent reducător, sau pentru prepararea boranilor. Hidroborații sînt în general combinații ionice.

Borazina, $B_3N_3H_6$, are oarecare asemănări cu benzenul, cu care este izoelectronic și izostructural:



Borazină

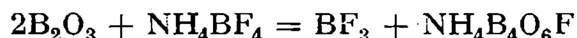


Benzen

Însă, în timp ce la benzeu, legăturile C═C sînt nepolare și nucleul benzenic este rezistent la reacțiile de adiție, nucleul de borazină este foarte reactiv; poate adiționa cu ușurință trei molecule de H_2O sau HCl. Se descompune cu ușurință în timp.

COMBINAȚIILE BORULUI CU HALOGENII

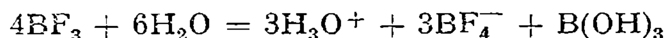
Toți halogenii formează cu borul compuși de tipul BX_3. De asemenea se cunoaște o clorură de bor, cu compoziția B_2Cl_4. Dintre halogenurile de bor, cea mai importantă este trifluorura, BF_3, un gaz incolor care se poate prepara prin încălzirea trioxidului de bor, B_2O_3, cu tetrafluoroborat de amoniu, NH_4BF_4:



$$2B_2O_3 + NH_4BF_4 = BF_3 + NH_4B_4O_6F$$

Este unul din cei mai energici acceptori de electroni (acid Lewis) cunoscuți; formează combinații de adiție cu alcooli, eteri, amine etc. Datorită acestei proprietăți este folosit la promovarea diferitelor reacții organice, comportîndu-se ca un catalizator.

La trecerea unor cantități mici de BF_3 în apă se obține o soluție de acid fluoroboric :



$$4BF_3 + 6H_2O = 3H_3O^+ + 3BF_4^- + B(OH)_3$$

Acidul fluoroboric nu a fost izolat în stare pură ; sărurile sale au fost însă izolate ca, de exemplu, cele de NH_4^+, de metale alcaline și alcalino-pămîntoase.

COMBINAȚIILE BORULUI CU OXIGENUL

După fluor, borul manifestă cea mai mare afinitate pentru oxigen.

Compușii de bor cu oxigenul conțin unitatea structurală BO_3 plană, cu unghiuri de 120°, sau unitatea structurală BO_4, tetraedrică.

Trioxidul de bor sau *anhidrida borică*, B_2O_3, se obține prin arderea borului în curent de oxigen sau prin deshidratarea acidului boric. Este o masă sticloasă, incoloră, care se topește la circa 600° C. Anhidrida borică nu este redusă de cărbune. Este solubilă în apă cu mare degajare de căldură din cauza formării acidului boric :

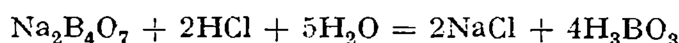


$$B_2O_3 + 3H_2O = 2H_3BO_3$$

În stare topită, trioxidul de bor dizolvă majoritatea oxizilor metalici dînd sticle de borat.

Acidul boric, mai exact *acidul ortoboric*, H_3BO_3, se găsește în natură în ținuturile vulcanice (Toscana), în gazele amestecate cu vapori de apă care ies din pămînt („fumarole"), cum și în unele izvoare termale. În cantități foarte mici se găsește în fructe.

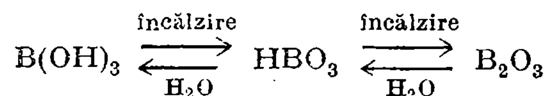
Acidul boric se prepară prin acțiunea acidului clorhidric sau acidului sulfuric asupra tetraboratului de sodiu (boraxului) ;



$$Na_2B_4O_7 + 2HCl + 5H_2O = 2NaCl + 4H_3BO_3$$

Se prezintă sub formă de cristale albe strălucitoare, aciculare, în care unitățile $B(OH)_3$ sînt unite între ele prin punți de hidrogen formînd straturi cu simetrie aproape hexagonală. Distanța dintre straturile cristalului este de 3,18 Å, ceea ce explică clivajul pronunțat al acidului boric. Încălzit la flacără se volatilizează colorînd flacăra în verde. Solubilitatea lui în apă crește cu temperatura. La fierberea unei soluții de acid boric cu apă se volatilizează și acidul boric (așa se explică existența lui în amestec cu vaporii de apă care se degajă o dată cu gazele vulcanice).

Acidul boric este un acid tribazic foarte slab ($K_1 = 7{,}3 \cdot 10^{-10}$). Prin încălzire, acidul boric pierde treptat apa trecînd în final în trioxid de bor B_2O_3 :



$$B(OH)_3 \underset{H_2O}{\overset{\text{încălzire}}{\rightleftarrows}} HBO_3 \underset{H_2O}{\overset{\text{încălzire}}{\rightleftarrows}} B_2O_3$$

Acidul boric reacționează cu oxizii metalici formînd săruri. El are proprietatea de a pune în libertate acizii volatili din sărurile lor. Astfel,

dacă se tratează clorură de sodiu cu acid boric se degajă acid clorhidric:



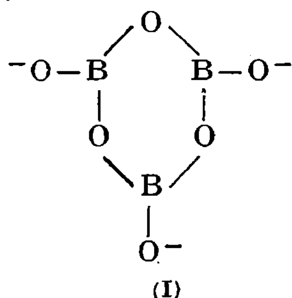
$$H_3BO_3 + NaCl = HCl + NaBO_2 + H_2O$$

Cu acidul silicic, respectiv silicați, formează silicați complecși (borosilicați); cu alcooli formează esteri. (Esterul metilic al acidului boric imprimă flăcării de alcool o culoare verde caracteristică.)

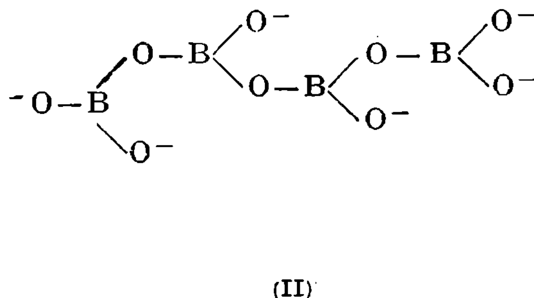
Cea mai mare parte a acidului boric este întrebuințată pentru prepararea emailurilor și a glazurilor, la prepararea boraxului și a altor borați, la prepararea diferitelor culori minerale, ca agent de impregnare ignifug pentru țesături, pentru conservarea unor alimente (carne, pește, ouă), pentru prepararea unor produse antiseptice și în cosmetică.

Sărurile acidului boric — *borații* — se găsesc și în natură ca minerale, de obicei în formă hidratată. În stare anhidră se prepară prin topirea anhidridei borice cu oxizi metalici, cînd se poate obține o gamă întreagă de borați cristalizați.

Compoziția boraților nu corespunde numai acidului ortoboric, ci și unei varietăți de forme condensate, care pot conține chiar mai mult de cinci atomi de bor într-un anion borat. Acești anioni sînt polimeri ciclici sau liniari formați prin unirea unor unități de BO_3 sau BO_4 prin intermediul unor atomi de oxigen, comuni. Un exemplu de borat cu anion ciclic (I) este $K_3B_3O_6$ și un exemplu de borat cu anioni în formă de lanț (II) este CaB_2O_4:



(I)

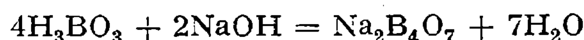


(II)

Borații hidratați care se obțin prin cristalizare din soluții apoase conțin de asemenea polianioni în cristal.

Borații alcalini sînt ușor solubili în apă, soluțiile apoase avînd reacție bazică din cauza hidrolizei. Ceilalți borați sînt greu solubili. Dintre borați, mai important din punct de vedere tehnic este boraxul.

Tetraboratul de sodiu sau *boraxul*, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, adică sarea de sodiu a acidului tetraboric (care nu se cunoaște în stare liberă), se găsește în natură sub forma mineralelor *tincal*, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ (în Tibet) sau *kernit*, $Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$. Boraxul se prepară prin tratarea acidului boric cu o soluție caldă de hidroxid de sodiu:



$$4H_3BO_3 + 2NaOH = Na_2B_4O_7 + 7H_2O$$

Se prezintă sub formă de cristale monoclinice, incolore, puțin solubile în apă la temperatura obișnuită; soluția apoasă are caracter puternic bazic. Boraxul cristalizează în mod curent cu 10 molecule de apă, pe care le pierde prin încălzire la circa 400°C. Se topește la 878°C trecînd într-o

masă sticloasă. În stare topită dizolvă oxizi metalici şi formează săruri duble ale acidului metaboric. Deoarece acestea au deseori culori caracteristice, formarea lor este aplicată în chimia analitică, pentru recunoaşterea metalelor. Probele se fac cu *perle de borax*. Culoarea perlelor variază nu numai după natura metalului, ci şi după cum flacăra este oxidantă sau reducătoare.

Boraxul se foloseşte în industria sticlei şi ceramicii la prepararea glazurilor, sticlelor colorate, strasului, sticlei de Jena, sticlelor optice etc., în metalurgie pentru sudură şi lipire (dizolvînd oxizii metalici, este un foarte bun decapant), în industria săpunurilor nealcaline, ca adaos la cleiuri (ca să nu mucegăiască), în industria textilă ca mordant şi pentru spălarea pînzeturilor, în cosmetică, în medicină etc.

Peroxoboraţii sînt combinaţii de adiţie a apei oxigenate la boraţi, adică boraţi-peroxihidraţi (de exemplu $NaBO_2 \cdot H_2O_2$). Deoarece în soluţie apoasă se descompun cu punerea în libertate a apei oxigenate, ei sînt folosiţi ca agenţi de înălbire şi dezinfectanţi.

Cel mai important borat-peroxihidrat este *perboraxul*, $Na_2B_4O_7 \cdot H_2O_2 . 9H_2O$, care se obţine prin dizolvare în apă a unui amestec de acid boric şi peroxid de sodiu :



$$4H_3BO_3 + Na_2O_2 = Na_2B_4O_7 \cdot H_2O_2 + 5H_2O$$

Din apă cristalizează borat-peroxihidratul $NaBO_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3H_2O$, care este o sare albă, cristalină, folosită în prafurile de spălare şi albire, pentru conţinutul său de „oxigen activ", pe care îl pune în libertate.

ALUMINIUL, Al

Răspîndire în natură. Aluminiul este cel mai răspîndit metal în natură ; el alcătuieşte 7,4 % din scoarţa pămîntului. Aluminiul nu există în stare nativă. Dintre mineralele de aluminiu, mai importante sînt : *micele* (alumino-silicaţi de fier şi de magneziu sau de metale alcaline), *feldspaţii* (alumino-silicaţi de potasiu sau de sodiu, $K[AlSi_3O_8]$, respectiv $Na[AlSi_3O_8]$) şi produsele de alterare ale acestora : *caolinul* şi *argila*, ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$), *corindonul* (oxidul de aluminiu, Al_2O_3) şi varietăţile lui, *bauxita* [oxidul de aluminiu hidratat, $AlO(OH)$], apoi *criolitul* (fluoroaluminatul de sodiu, $Na_3[AlF_6]$) etc.

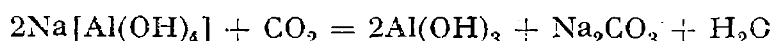
Importante zăcăminte de bauxită există în Franţa (în localitatea Les Beaux, de unde se trage şi numele de bauxită), R. P. Ungară, R. F. Jugoslavia, U. R. S. S., India, S. U. A. etc. În ţara noastră, zăcămintele de bauxită sînt în munţii Apuseni, mai ales în regiunea cuprinsă între Crişul negru, Crişul repede şi Arieş.

Preparare. Fabricarea aluminiului comportă două etape : a) fabricarea oxidului de aluminiu (aluminei) ; b) obţinerea aluminiului din alumină.

a) *Fabricarea oxidului de aluminiu.* Aluminiul, mai ales acela destinat construcţiilor de avioane, nu trebuie să conţină nici fier, nici siliciu. De

aceea, cînd bauxitele conțin cantități mai mari de fier și siliciu, ele trebuie supuse unor tratamente prealabile de purificare.

Procedeul Bayer este unul dintre cele mai răspîndite procedee pentru fabricarea aluminei din bauxite sărace în fier și silice. În acest procedeu, bauxita, în prealabil calcinată și măcinată, este tratată cu hidroxid de sodiu, în autoclave, la 4 —6 at și 160 —180°C. Oxidul de aluminiu din bauxită trece în soluție sub formă de aluminat de sodiu, $Na[Al(OH)_4]$. Amestecul se filtrează, separîndu-se soluția de aluminat de sodiu de hidroxizii de fier și de combinațiile siliciului cu aluminatul de sodiu (care formează așa-numitele „noroaie roșii"). În soluția cu aluminatul de sodiu se introduce fie un curent de bioxid de carbon, cînd precipită hidroxidul de aluminiu :



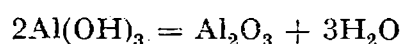
$$2Na[Al(OH)_4] + CO_2 = 2Al(OH)_3 + Na_2CO_3 + H_2O$$

fie cantități mici de $Al(OH)_3$, care amorsează descompunerea aluminatului avînd rol de germen de cristalizare pentru separarea hidroxidului de aluminiu :



$$Na[Al(OH)_4] \rightarrow Al(OH)_3 + NaOH$$

Hidroxidul de aluminiu obținut se calcinează în cuptoare rotative la 1 200°C cînd trece în oxid de aluminiu :



$$2Al(OH)_3 = Al_2O_3 + 3H_2O$$

Noroaiele roșii rămase de la separarea hidroxidului de aluminiu conțin, în afară de oxizi de fier și silice, oxid de titan și oxid de vanadiu, a căror extragere este o problemă luată în cercetare.

Un conținut mai mare de siliciu în bauxită (peste 5 %) este dăunător, deoarece silicea trece în Al_2O_3, de unde poate pătrunde în aluminiul metalic. De aceea, asemenea bauxite trebuie îmbogățite în Al_2O_3, ceea ce se realizează în instalații speciale de spălare.

b) *Obținerea aluminiului din alumină.* Oxidul de aluminiu nu poate fi redus cu cărbune, deoarece s-ar forma carbura de aluminiu, Al_4C_3 ; de aceea se folosește electroliza topiturii de oxid de aluminiu. Cum însă alumina are un punct de topire foarte ridicat (2 050° C), în topitură se adaugă drept fondant criolit (și, uneori, fluorină), care scade temperatura de topire la 980°C. Se lucrează la intensități de curent de peste 50 000 A.

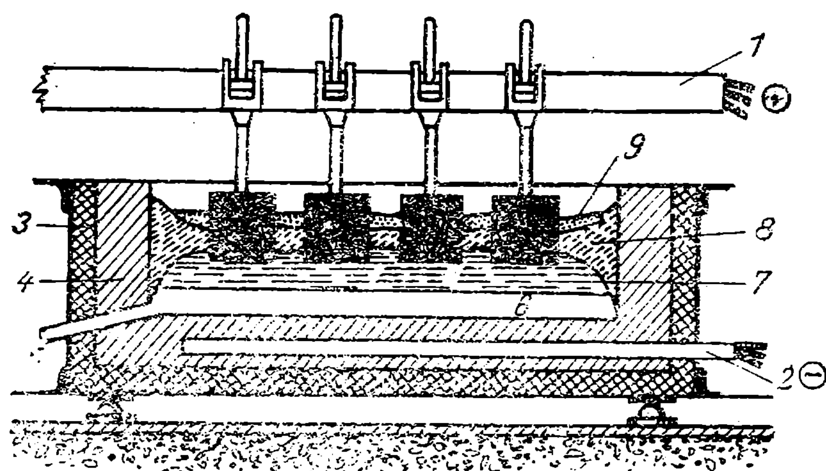


Fig. 193. Celulă electrolitică pentru fabricarea aluminiului : *1* – anod; *2* – catod; *3* – izolație termică; *4* – căptușeală cu grafit; *5* – canal pentru scurgerea aluminiului topit; *6* – aluminiu topit; *7* – oxid de aluminiu cu criolit; *8* – electrolit solid; *9* – crustă.

Celula electrolitică este formată dintr-o cuvă de oțel căptușită cu blocuri de grafit ce constituie catodul ; anodul este alcătuit

tot din blocuri de grafit suspendate în topitură (fig. 193). Prin trecerea curentului electric, aluminiul se adună în jurul catodului la fundul celulei, de unde este scos periodic, iar oxigenul este pus în libertate la anod, unde se unește cu carbonul electrodului formînd oxizi de carbon. Anodul fiind consumat, trebuie înlocuit din timp în timp.

Aluminiul obținut este impur și trebuie rafinat. Pentru obținerea unui aluminiu foarte pur, cu 99,90—99,99% Al, se folosește rafinarea electrolitică.

La noi în țară, bauxitele exploatate în regiunea Pădurea Craiului, la Dobrești și Chistac, după ce sînt supuse la operații de concasare și spălare au un conținut în Al_2O_3 de minimum 55%, iar conținutul în SiO_2, de cel mult 4,5%. Bauxita îmbogățită este apoi prelucrată la Uzina de alumină Oradea, după procedeul Bayer.

Electroliza aluminei se realizează la Uzina de aluminiu Slatina. Instalația este dotată cu serii de cuve de 63 000 A, echipate cu electrozi fabricați din cocs și smoală în aceeași uzină.

Aluminiul rezultat este turnat în lingouri, plăci și tras în sîrmă.

Proprietăți fizice. Aluminiul este un metal alb-argintiu, care cristalizează în sistemul cubic cu fețe centrate. Este un metal ușor, mai puțin dur decît cuprul. Aluminiul este un foarte bun conducător de căldură și electricitate. Conductibilitatea electrică și cea termică sînt aproximativ pe jumătate cît la cupru. Aluminiul este foarte plastic; poate fi laminat sau bătut în foi foarte subțiri și tras în sîrmă fină.

Proprietăți chimice. Aluminiul este un element activ din punct de vedere chimic. Deși are caracter puternic electropozitiv, la temperatură obișnuită aluminiul pur devine stabil în aer, deoarece este apărat de pelicula subțire (0,00001 mm grosime) de oxid de aluminiu format la suprafața lui. Tot așa de stabil este față de apă. (Pelicula de oxid este formată în urma reacției între aluminiu și vaporii de apă din atmosferă.) Formarea peliculei de oxid de aluminiu care protejează metalul de acțiunea aerului și umezelii poate fi împiedicată prin amalgamarea suprafeței aluminiului. De aceea, o bucată de tablă de aluminiu amalgamată prin frecarea suprafeței cu o soluție concentrată de clorură mercurică sau pulbere de oxid de mercur, sau, direct, cu mercur, expusă la aer, se acoperă cu eflorescențe albe datorite formării hidroxidului de aluminiu (sub influența umidității din aer).

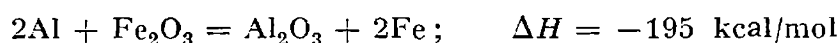
Încălzit pînă la 700°C, aluminiul în pulbere arde în aer cu lumină strălucitoare, formînd oxid de aluminiu:



$$4Al + 3O_2 = 2Al_2O_3; \quad \Delta H = -402 \text{ kcal/mol.}$$

Cantitatea de căldură degajată în această reacție este apreciabilă.

Din cauza afinității mari a aluminiului pentru oxigen, el îl scoate din oxizii metalelor mai puțin active. De exemplu, dacă un amestec format din pulbere de aluminiu și oxid de fier [1] este aprins, reacția care are loc:



$$2Al + Fe_2O_3 = Al_2O_3 + 2Fe; \quad \Delta H = -195 \text{ kcal/mol}$$

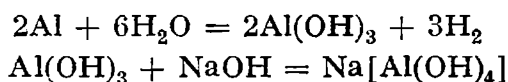
este extrem de energică, iar căldura degajată ridică temperatura produse-

[1]) Amestecul format din pulberea de aluminiu și un oxid de metal se numește *termit*.

lor pînă peste 2 000° C. La această temperatură fierul se topește, iar oxidul de aluminiu se ridică la suprafață. Reacția stă la baza *procedeului aluminotermic* aplicat la extragerea unor metale (mangan, crom, vanadiu etc.) din oxizii lor, cum și pentru obținerea temperaturii înalte necesare sudurii fierului.

Aluminiul reacționează cu clorul și bromul la temperatura obișnuită, iar cu iodul la încălzire. Cu azotul și carbonul se combină la temperaturi foarte înalte. Cu acizii minerali reacționează la cald, formînd sărurile respective. Față de acidul azotic este pasiv din cauza formării peliculei de oxid (la fierbere, pasivitatea dispare). Din această cauză, acidul azotic poate fi transportat în vase de aluminiu. Acizii organici (acidul acetic sau acidul citric) îl atacă la temperaturi mai înalte (circa 100° C).

Aluminiul reacționează energic cu hidroxizii alcalini; se formează un hidroxoaluminat și se dezvoltă hidrogen. Reacția se desfășoară în două etape. În prima etapă, pelicula de oxid de aluminiu fiind îndepărtată de soluția de hidroxid alcalin, aluminiul metalic reacționează cu apa; rezultă hidroxidul de aluminiu care, în etapa a doua, cu hidroxidul alcalin, formează hidroxoaluminați, de exemplu:



$$2Al + 6H_2O = 2Al(OH)_3 + 3H_2$$
$$Al(OH)_3 + NaOH = Na[Al(OH)_4]$$

Întrebuințări. Aluminiul împreună cu aliajele sale constituie astăzi unul din cele mai uzuale metale.

Deoarece la temperatura obișnuită conductibilitatea electrică a aluminiului este de aproximativ jumătate din conductibilitatea electrică a cuprului, iar densitatea este aproximativ de trei ori mai mică decît a cuprului, există din ce în ce mai mult tendința de a se înlocui cablurile electrice de cupru cu cabluri de aluminiu.

Conductibilitatea termică a aluminiului și rezistența sa față de agenți chimici îl fac apt pentru confecționarea de căldări, serpentine, refrigerente, cisterne industriale, vase de menaj, diferite ambalaje, mai ales de medicamente etc.

Aluminiul topit poate fi pulverizat prin procedeul de metalizare cu flacără oxiacetilenică și astfel depus pe suprafața altor metale, pe care le protejează; acest procedeu este utilizat la protecția stîlpilor de fontă (contra ruginii), la metalizarea rezervoarelor de oțel, a unor instalații industriale, mai ales acelea așezate în aer liber etc. Aluminiul depus prin vaporizare pe sticlă formează o oglindă cu putere bună de reflexie, întrebuințată mai ales pentru telescoape.

Foarte des se folosește aluminiul pentru alitarea pieselor de fontă sau oțel (v. „Protecția împotriva coroziunii"). În acest scop, piesele se cufundă în aluminiu topit sau se încălzesc într-un amestec de pulbere de aluminiu și oxid de aluminiu. Aluminiul pătrunde la suprafața piesei, formînd cu fierul o soluție solidă.

În amestec cu azotatul de amoniu și cărbune, aluminiul este folosit drept exploziv (*amonal*). În chimia organică este folosit ca reducător.

Prin aluminotermie se obțin metale foarte pure, lipsite de carbon, ceea ce este foarte important pentru folosirea lor în oțeluri speciale.

Aluminul laminat în foi subțini servește pentru împachetat alimente, în locul staniului, care este mult mai scump.

Aliaje de aluminiu. Aluminiul, ca metal pur fiind moale, nu poate fi valorificat tehnic ca atare, ci trebuie aliat cu alte metale. Astfel, cuprul îi mărește rezistența la rupere (dar îi scade rezistența la coroziune); magneziul îi mărește rezistența la coroziunea agenților alcalini și a apei de mare; siliciul îi mărește rezistența chimică (dar îi micșorează conductibilitatea electrică) etc.

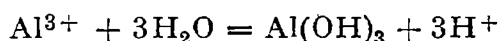
Aliajele de aluminiu cu circa 4% Cu și cantități mici de Mn și Mg au o mare duritate; ele sînt foarte întrebuințate în tehnica modernă sub denumirea generală de *duraluminiu*, mai ales în industria aeronautică și a automobilelor. *Hidronaliul* este un aliaj de aluminiu cu 3–12% Mg, rezistent la acțiunea apei de mare. *Magnaliul*, aliaj cu compoziția 70–98% Al, 2–30% Mg și mici adaosuri de Sb, Cu, Cr, Ni, se poate suda, nichela, auri și lustrui foarte bine, avînd și o bună rezistență la rupere. Folosește pentru obținerea oglinzilor incasabile pentru diferite aparate optice, în ceasornicărie, electrotehnică, pentru automobile etc.

Aliajele de aluminiu cu 12–14% Si, cunoscute sub numele de *silumin*, se poate trage foarte ușor în fire. Ele sînt mai rezistente la acțiunea acizilor decît aluminiul pur.

COMBINAȚIILE ALUMINIULUI

În combinațiile sale obișnuite, aluminiul are numărul de oxidare +3, (datorită celor trei electroni de pe stratul electronic exterior).

Sărurile de aluminiu cristalizează de obicei cu un număr mare de molecule de apă. Soluțiile apoase ale sărurilor conțin ioni Al^{3+}, incolori, care sînt puternic hidratați (un ion Al^{3+} poate lega $18H_2O$). Ele au caracter acid din cauza hidrolizei:



$$Al^{3+} + 3H_2O = Al(OH)_3 + 3H^+$$

Aluminiul manifestă tendința să formeze și combinații complexe. În aceste combinații, valența coordinativă maximă a aluminiului este șase.

COMBINAȚIILE ALUMINULUI CU OXIGENUL

Oxidul de aluminiu sau *alumina*, Al_2O_3, se găsește în natură cristalizat, incolor (*corindon*) sau colorat de diferite impurități în galben (*topaz*), în roșu (*rubin*), în albastru (*safir*), în violet (*ametist*), toate varietățile fiind cristale foarte dure (duritatea 9). *Emeri*, folosit datorită durității sale pentru șlefuit (*șmirghel*), este colorat în negru de oxid de fier și de alte impurități.

Oxidul de aluminiu rezultă prin calcinarea hidroxidului de aluminiu sau, în industrie, din bauxită, caolin sau argilă, prin diferite procedee arătate la prepararea aluminiului.

Există diferite modificații cristaline ale oxidului de aluminiu. Modificația obișnuită (α-Al_2O_3) cristalizează în sistemul hexagonal. Sub această formă se găsește corindonul. Modificația cubică a oxidului de aluminiu (γ-Al_2O_3) rezultă prin deshidratarea *hidrargilitului* sau *boemitului* (constituenți ai bauxitei) și are o structură similară spinelilor. Prin încălzire peste 1000° C trece în α-Al_2O_3, căldura de transformare fiind 20,6 kcal/mol. (Așa-numita modificație cristalină β-Al_2O_3 s-a dovedit în realitate un oxid mixt, de exemplu $Na_2O \cdot 11Al_2O_3$.)

Oxidul de aluminiu este stabil din punct de vedere termic, căldura lui de formare fiind foarte mare ($\Delta H = -402{,}3$ kcal/mol). Modificația α este insolubilă și rezistentă la atacul acizilor diluați; modificația γ este higroscopică și se dizolvă în acizi.

Oxidul de aluminiu are caracter amfoter: față de baze tari se comportă ca anhidridă acidă; de obicei funcționează însă ca oxid bazic.

Oxidul de aluminiu este folosit la prepararea aluminiului metalic, ca abraziv, la confecționare de cărămizi refractare, la căptușirea unor cuptoare de temperaturi înalte etc. Oxidul de aluminiu rezultat prin autooxidarea aluminiului amalgamat fiind foarte activ, este folosit drept catalizator (sau suport de catalizator), absorbant sau schimbător de ioni.

Oxidul de aluminiu se întîlnește și sub formă de oxizi micști, cu alte metale, ca de exemplu în mineralele *spinel*, $MgAl_2O_4$ (adică $MgO-Al_2O_3$) și *crisoberil*, $BeAl_2O_4$. Structura de spinel este adoptată de un număr mare de oxizi micști de tipul $M^{II}M_2^{III}O_4$, în care M^{II} = Be, Mg, Zn, Cd, Mn, Fe, Co, Ni și M^{III} = Al, Ga, In, Fe, Co, Cr, incluzînd și oxizi ca Mn_3O_4, Fe_3O_4, Co_3O_4 (în care ionii M^{II} și M^{III} reprezintă același metal la diferite numere de oxidare). În cristalele acestor oxizi, atomii (sau ionii) de oxigen sînt dispuși în rețea cubică compactă similar oxidului γ-Al_2O_3.

Oxihidroxizii și hidroxizii de aluminiu se prezintă sub diferite forme. La tratarea soluțiilor de săruri de aluminiu cu amoniac se separă la rece un precipitat gelatinos (cu conținut variabil de apă) de *oxid de aluminiu hidratat*. În timp, dar mai ales la încălzire, acest hidrogel trece în *oxihidroxid de aluminiu* AlO(OH), care este cristalin.

Oxihidroxidul de aluminiu se găsește în natură ca mineralul *bauxită*, rezultat prin dezagregarea silicaților de aluminiu din roci. Oxihidroxidul de aluminiu cristalin, preparat, corespunzător bauxitei, se numește *boemit*. O altă modificație cristalină a oxihidroxidului de aluminiu este *diasporul*, care cristalizează în sistemul rombic. Și acesta se găsește în natură ca mineral.

Prin încălzire, oxihidroxidul de aluminiu pierde apa și trece în oxid de aluminiu, și anume: boemitul (bauxita) la 300° C trece în γ-Al_2O_3, iar diasporul la 420° C trece în α-Al_2O_3 (corindon).

La tratarea soluțiilor de aluminați cu bioxid de carbon se separă un precipitat de natură cristalină, avînd compoziția $Al(OH)_3$, adică *hidroxidul de aluminiu*:



$$2[Al(OH)_4]^- + CO_2 = 2Al(OH)_3 + CO_3^{2-} + H_2O.$$

Cînd precipitarea hidroxidului de aluminiu din soluția de aluminat se face lent și la rece, rezultă α-$Al(OH)_3$. În această formă

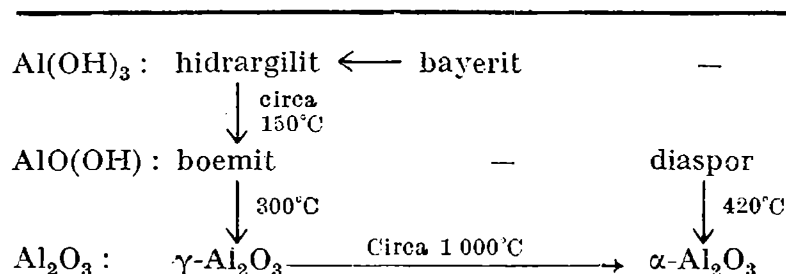
se numeşte *hidrargilit*. Hidrargilitul se găseşte şi în natură ca mineral. Cînd precipitarea se efectuează cu viteză mare, atunci hidroxidul de aluminiu se separă sub formă de *bayerit*, γ-$Al(OH)_3$, care este o formă metastabilă. Bayeritul se mai poate obţine prin menţinerea îndelungată a boemitului în apă sau în soluţie diluată de hidroxid alcalin.

Hidrargilitul se dizolvă foarte greu în acizi. Prin încălzire îndelungată, în vas închis, la 150° C, pierde apă şi trece în oxihidroxidul de aluminiu, $AlO(OH)$, cristalin.

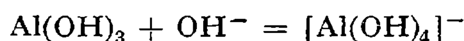
În tabela 39 sînt indicate transformări ale diferitelor modificaţii cristaline de oxizi şi hidroxizi de aluminiu.

Tabela 39

Transformări ale diferitelor modificaţii cristaline de oxizi şi hidroxizi de aluminiu

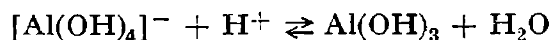


Hidroxidul de aluminiu are caracter amfoter. Astfel, datorită capacităţii de a adiţiona alţi ioni OH^-, reacţionează cu hidroxizi alcalini formînd hidroxoaluminaţi de tipul $[Al(OH)_4]^-$, $[Al(OH)_5]^{2-}$ şi $[Al(OH)_6]^{3-}$:

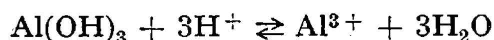


$$Al(OH)_3 + OH^- = [Al(OH)_4]^-$$

Pe de altă parte, ioni H^+ (proveniţi de la acizi) pot scoate ioni OH^- din ionul $[Al(OH)_4]^-$. În funcţie de concentraţia ionilor H^+ se stabilesc echilibrele :



$$[Al(OH)_4]^- + H^+ \rightleftarrows Al(OH)_3 + H_2O$$



$$Al(OH)_3 + 3H^+ \rightleftarrows Al^{3+} + 3H_2O$$

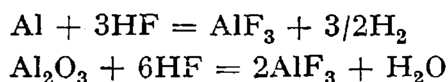
care caracterizează comportarea amfoteră a hidroxidului de aluminiu.

Hidroxidul de aluminiu se întrebuinţează la prepararea sărurilor de aluminiu, mai ales a sulfatului şi a oxidului de aluminiu, apoi ca mordant în vopsitorie, în industria lacurilor, la purificarea apelor, pentru prepararea cernelurilor de tipar etc.

SĂRURILE ALUMINIULUI

Dintre sărurile de aluminiu, mai importante sînt fluorura, clorura, sulfatul, silicaţii şi acetatul.

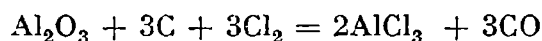
Fluorura de aluminiu, AlF_3, poate fi preparată prin trecerea acidului fluorhidric peste aluminiu sau oxid de aluminiu :



$$Al + 3HF = AlF_3 + 3/2H_2$$
$$Al_2O_3 + 6HF = 2AlF_3 + H_2O$$

În stare anhidră este o pulbere albă, insolubilă în apă, acizi şi hidroxizi alcalini. Cu fluoruri alcaline formează săruri duble, respectiv săruri complexe, fluoroaluminaţi. Dintre acestea, importanţă tehnică are *criolitul,* Na_3AlF_6. Acesta se găseşte în natură, dar în mod obişnuit se obţine prin tratarea caolinului şi sodei cu acid fluorhidric, sau din fluorură de calciu, CaF_2. Se foloseşte ca fondant la obţinerea aluminiului în celule electrolitice şi ca opacizant în industria sticlei şi ceramicii.

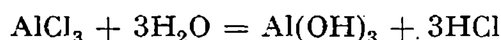
Clorura de aluminiu, $AlCl_3$, se obţine anhidră prin trecerea clorului peste aluminiu încălzit sau peste un amestec de oxid de aluminiu şi cărbune :



$$Al_2O_3 + 3C + 3Cl_2 = 2AlCl_3 + 3CO$$

Este o substanţă cristalină, higroscopică. Sublimează la 183°C. În apropierea punctului de sublimare, vaporii de clorură de aluminiu sînt bimoleculari, Al_2Cl_6 ; pe la 800° C însă, moleculele sînt simple, $AlCl_3$.

La aer fumegă puternic, deoarece hidrolizează din cauza umidităţii atmosferice ;



$$AlCl_3 + 3H_2O = Al(OH)_3 + 3HCl$$

Este foarte solubilă în apă ; soluţia apoasă are caracter puternic acid. Din soluţie, clorura de aluminiu cristalizează cu şase molecule de apă.

Clorura de aluminiu este un acid Lewis puternic. Anhidra formează multe combinaţii de adiţie cu diferiţi compuşi organici (eteri, esteri etc.), ai căror molecule au perechi de electroni neparticipanţi (care completează octetul aluminiului). De asemenea formează combinaţii de adiţie şi cu compuşi anorganici (H_2S, SO_2, PCl_3 etc.). Cu cloruri alcaline formează săruri duble. În chimia organică este folosită în unele reacţii speciale (reacţii Friedel-Crafts), drept agent de condensare, transmiţător de clor, cum şi drept catalizator. În cosmetică este folosit ca astringent.

Sulfatul de aluminiu, $Al_2(SO_4)_3$, se fabrică din caolin sau bauxită, prin tratate cu acid sulfuric. Este o substanţă albă, solubilă în apă, cu gust astringent. În urma hidrolizei, soluţia are caracter acid. Din soluţie cristalizează cu 18 molecule de apă. Cu sulfaţi alcalini formează sulfaţi dubli, *alauni.*

Sulfatul de aluminiu se foloseşte în industria hîrtiei (pentru încleierea hîrtiei), în tăbăcărie, în imprimeria textilă, ca mordant, cum şi ca materie primă pentru obţinerea altor combinaţii ale aluminiului.

Alaunul sau *piatra acră* este sulfatul dublu de aluminiu şi potasiu, $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Se prepară prin tratarea argilei uscate cu acid sulfuric şi amestecarea soluţiei concentrate cu sulfat de potasiu. Este o substanţă cristalizată în octaedre incolore, solubilă în apă caldă şi foarte astringentă.

Ca și sulfatul de aluminiu este mult întrebuințat în vopsitorii textile pentru fixat culorile (este un mordant), apoi pentru limpezirea apelor tulburi, în tăbăcărie, la fabricarea hîrtiei, în medicină etc.

Alaunii sînt o clasă de combinații în compoziția cărora pot intra și alte metale; astfel, ca metal trivalent mai pot funcționa fierul sau cromul, iar ca metal monovalent, rubidiul, cesiul, amoniul și taliul. Toți alaunii au formula $M^{I}M^{III}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ și cristalizează în octaedre; ei sînt izomorfi.

Silicații de aluminiu sînt de asemenea importanți, atît cei naturali — baza industriei ceramice — cît și cei preparați (v. ,,Silicații").

Acetatul de aluminiu, $Al(CH_3COO)_3$, se obține prin tratarea sulfatului de aluminiu cu acetat de plumb sau de bariu sau prin tratarea hidroxidului de aluminiu cu acid acetic. Este o substanță albă care în apă hidrolizează puternic; de aceea din soluție apoasă se separă cu timpul un precipitat de acetat bazic.

Acetatul de aluminiu se folosește mult în imprimeria textilă (ca mordant pentru bumbac) și în medicină (ca antiseptic și dezinfectant).

GALIUL, Ga, INDIUL, In și TALIUL, Tl

Galiul este omologul aluminiului; prezența lui în sistemul periodic și proprietățile sale au fost prevăzute de Mendeleev (*eka-aluminiu*).

Galiul, indiul și taliul sînt elemente rare. Astfel, galiul și indiul se găsesc în unele blende, dar în concentrații pînă la 0,002%. Galiul însoțește și aluminiul în mineralele lui (bauxite), dar sub formă de urme (pînă la 0,1%). Numai germanitul (un tiogermanat de cupru și fier) poate conține o cantitate mai mare de galiu (0,6%).

Taliul, cantitativ se găsește mai mult răspîndit în natură, însă în concentrație foarte mică; însoțește, de obicei, metalele grele zincul, cuprul și fierul în minereurile lor (blende, calcopirite, pirite).

Aceste metale se extrag din prafurile și nămolurile uzinelor metalurgice de metale neferoase.

Galiul, indiul și taliul sînt metale maleabile, cu aspect argintiu; se deosebesc de aluminiu fiind foarte moi și cu puncte de topire scăzute.

Galiul prezintă particularitatea că, topit, se poate menține în stare de supratopire la temperatura obișnuită (dacă nu vine în contact cu un cristal de galiu). De aceea este folosit drept lichid pentru termometre de cuarț, folosite la măsurarea temperaturilor în intervale mari (de la circa 30 pînă la peste 1 000°C).

Indiul are proprietăți slab radioactive. Izotopul ^{115}In, care este componentul principal al indiului (96%), prin dezintegrare β^- trece în ^{115}Sn (timpul de înjumătățire este $6 \cdot 10^{14}$ ani).

La aer, galiul, indiul și taliul sînt stabile la temperatura obișnuită; sînt însă atacați de clor și brom, cum și de unii acizi. Hidroxizii alcalini atacă galiul și indiul.

Galiul, în mai toate combinațiile lui are numărul de oxidare + 3. Sărurile lui sînt incolore și hidrolizează în soluție apoasă ca și sărurile de aluminiu.

Deși indiul, în mod obișnuit se manifestă cu grad de oxidare + 3, în unele combinații, cum sînt de exemplu cele cu halogenii, el poate avea și numerele de oxidare + 2 și + 1. Caracteristic pentru aceste combinații este faptul că în soluție apoasă are loc o oxido-reducere și rezultă combinații de indiu (III) și metal liber. Combinațiile în care indiul manifestă numere de oxidare inferioare mai sînt stabile decît cele ale galiului.

În cazul taliului, cele mai stabile combinații sînt acelea ale taliului (I). Ele se aseamănă cu combinațiile metalelor alcaline, cum și cu cele ale argintului. În timp ce sărurile taliului (III) în soluție hidrolizează acid, cele ale taliului (I) hidrolizează bazic. Combinațiile taliului sînt otrăvitoare.

Galiul, indiul și taliul, sub formă de compuși volatili, introduși în flacără, prezintă linii spectrale caracteristice, pe baza cărora pot fi identificați.

Galiul este folosit, în afară de umplerea unor termometre speciale, la prepararea unor aliaje cu aur (pentru bijuterii sau lucrări de stomatologie), cu aluminiu (pentru aliaje rezistente la tratamente termice) etc.

Indiul înlocuiește uneori argintul pentru oglinzile reflectoarelor, deoarece își menține timp îndelungat puterea de reflexie. Se mai utilizează pentru aliaje de siguranțe fuzibile, cum și pentru acoperirea unor cuzineți de lagăre.

Taliul ca metal este utilizat ca adaos în compoziția unor aliaje de lagăre și aliaje antiacide; compușii săi au întrebuințări la fabricarea sticlei optice cu indice de refracție mare. Unele din combinațiile lui sînt folosite în medicină.

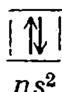
30

GRUPA A II-A PRINCIPALĂ A SISTEMULUI PERIODIC

CARACTERIZAREA GRUPEI

Grupa a II-a principală a sistemului periodic cuprinde elementele : *beriliu*, Be, *magneziu*, Mg, *calciu*, Ca, *stronțiu*, Sr, *bariu*, Ba, cum și elementul radioactiv *radiu*, Ra. Această grupă se mai numește grupa *metalelor alcalino-pămîntoase*, după reprezentanții ei principali : calciul, stronțiul, și bariul, care sînt denumite *metale alcalino-pămîntoase*, deoarece oxizii lor ocupă o poziție intermediară între oxizii metalelor alcaline și oxizii elementelor grupei a III-a, cu reprezentantul tipic aluminiul, element întîlnit în compoziția tuturor argilelor (pămînturilor).

Atomii elementelor din grupa a II-a principală conțin doi electroni pe învelișul electronic exterior :



de unde rezultă numărul de oxidare al grupei, doi. Stratul electronic anterior este format din 8 electroni (cu excepția beriliului, la care acesta este format din doi electroni), strat de gaz rar, ceea ce explică de ce aceste elemente nu pot avea valențe superioare de doi.

Din cauza așezării lor în sistemul periodic în apropierea gazelor rare (de care îi desparte numai o grupă), elementele grupei a II-a principale au tendința dominantă să cedeze doi electroni ca să dobîndească configurația acestor gaze :



$$X - 2e = X^{2+}$$

Formarea cationilor bivalenți este deci o caracteristică a acestor elemente (numai beriliul ionizează greu).

În stare normală, atomii elementelor grupei a II-a principale nu posedă electroni necuplați, condiție esențială pentru formarea covalen-

țelor. Pentru ca acestea să se formeze, trebuie ca în starea excitată a atomului, un electron *s* să fie ridicat pe un nivel *p*. Combinațiile de acest tip, de exemplu combinațiile cu radicali organici, sînt puțin stabile.

Elementele grupei a II-a principale pot forma însă unele combinații complexe, tendință care slăbește și chiar dispare pe măsură ce crește masa atomică a elementelor. Astfel, beriliul, al cărui volum atomic este foarte mic, poate forma compuși care au caracter complex; de exemplu se cunosc ioni complecși BeX_4^{2-}, unde X = F și Cl, în care beriliul are valența coordinativă patru.

Proprietățile fizice ale acestor elemente sînt indicate în tabela 40.

Tabela 40

Caracteristicile elementelor din grupa a II-a principală a sistemului periodic

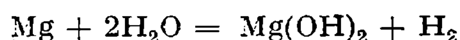
Caracteristici	Beriliu Be	Magneziu Mg	Calciu Ca	Stronțiu Sr	Bariu Ba	Radiu Ra
Numărul atomic	4	12	20	38	56	88
Configurația electronică exterioară	$2s^2$	$3s^2$	$4s^2$	$5s^2$	$6s^2$	$7s^2$
Masa atomică	9,012	24,312	40,08	87,62	137,34	[226]
Densitatea (s), g/cm³	1,85	1,74	1,55	2,60	3,5	5,0
Punctul de topire, °C	1 275	650	838	768	714	700
Punctul de fierbere, °C	2 770	1 107	1440	1 380	1 640	—
Potențialul de ionizare, eV (pentru primul e^-)	9,32	7,64	6,11	5,92	5,21	5,28
Electronegativitatea (Pauling)	1,5	1,2	1,0	1,0	0,9	—
Raza de covalență, Å	0,86	1,20	1,39	1,49	1,52	—
Raza ionică (pt. X^{2+}), Å	0,31	0,75	1,06	1,18	1,38	1,42

Beriliul, primul element al grupei, în comportare se aseamănă mai mult cu aluminiul, care se găsește în grupa a III-a principală, decît cu omologii săi din grupă, iar magneziul prezintă asemănări cu zincul, care se găsește în grupa a II-a secundară. De abia de la al treilea element din grupă începe să se manifeste caracterul grupei.

Cu excepția radiului, toate celelalte elemente din grupă sînt metale ușoare.

Deși din punct de vedere chimic, radiul se aseamănă cu metalele alcalino-pămîntoase, totuși, din cauza proprietății sale caracteristice, radioactivitatea, el ocupă o poziție aparte în grupă.

Toate elementele din grupa a II-a principală, din cauza caracterului electropozitiv foarte puternic, sînt așezate la începutul seriei tensiunilor (după metalele alcaline). Astfel, toate elementele grupei descompun apa; la beriliu și magneziu, această reacție este lentă, deoarece hidroxizii rezultați din reacția cu apa:



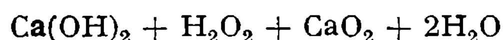
$$Mg + 2H_2O = Mg(OH)_2 + H_2$$

sînt greu solubili şi protejează suprafaţa metalului de atac în adîncime. Metalele alcalino-pămîntoase propriu-zise reacţionează mai uşor cu apa întrucît hidroxizii lor sînt mai solubili.

Şi stabilitatea faţă de aer scade de la magneziu la bariu. De asemenea, aceste metale separă metalele grele din soluţiile sărurilor lor.

Cu oxigenul, metalele grupei a II-a principale formează oxizi cu compoziţia $M^{II}O$.

Unele metale formează şi peroxizi de tipul $M^{II}O_2$; aceştia se obţin prin tratarea hidroxizilor metalelor din grupă cu apă oxigenată:

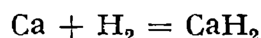


$$Ca(OH)_2 + H_2O_2 + CaO_2 + 2H_2O$$

reacţie similară neutralizării unei baze cu un acid. Stabilitatea peroxizilor creşte cu numărul atomic. Beriliul nu formează peroxid.

Prin combinarea cu apă a oxizilor rezultă hidroxizi. Solubilitatea şi caracterul bazic al hidroxizilor se accentuează de la beriliu la bariu; hidroxidul de beriliu este amfoter, pe cînd hidroxidul de bariu este puternic bazic.

Metalele alcalino-pămîntoase propriu-zise (calciul, stronţiul, bariul) se pot combina cu hidrogenul formînd hidruri:



$$Ca + H_2 = CaH_2$$

Aceste combinaţii au caracter ionic, hidrogenul fiind componentul electronegativ. Hidrura de magneziu se obţine mai greu, iar hidrura de beriliu nici nu se poate obţine pe cale directă. Aceste două hidruri nu au un caracter ionic atît de pronunţat ca hidrurile de calciu, stronţiu şi bariu.

Elementele grupei a II-a principale formează săruri de tipul $M^{II}X_2$, în care au rol de cationi bivalenţi. Aceştia sînt incolori. Beriliul poate forma şi combinaţii în care intră în compoziţia anionului, de exemplu $[BeO_2]^{2-}$, sau $[Be(OH)_4]^{2-}$.

Calciul, stronţiul şi bariul, sub formă de combinaţii volatile, colorează flacăra caracteristic: calciul în cărămiziu, stronţiul în roşu-carmin şi bariul în galben-verzui.

Dintre toate metalele grupei a II-a principale, mare importanţă tehnică prezintă magneziul.

BERILIUL, Be

Beriliul,[1]) considerat pînă acum ca metal rar, se găseşte în scoarţa pămîntului sub formă de *beril*, un metasilicat de beriliu şi aluminiu, $Be_3Al_2[Si_6O_{18}]$, care apare cristalizat în prisme hexagonale.

Berilul este răspîndit mai mult în Brazilia, Madagascar, India, U.R.S.S (Urali)$_8$. Anglia, Norvegia.

---

[1]) În unele ţări, cum este Franţa, beriliul se numeşte şi *gluciniu*.

Anumite varietăţi de beril, colorate de impurităţi, sînt folosite ca pietre preţioase; astfel, dacă este de culoare verde se numeşte *smaragd*, iar cînd este albăstrui-verzui se numeşte *acvamarin*. *Alexandritul* este o varietate de *crisoberil*, $Al_2[BeO_4]$, respectiv $BeO.Al_2O_3$, folosit de asemenea ca piatră de podoabă.

Beriliul se obţine prin electroliza unor topituri de săruri de beriliu (de exemplu un amestec de $Na[BeF_3]$ şi $Ba[BeF_3]_2$) sau a unui amestec de $BeCl_2$ cu NaCl (aceasta avînd rolul de a mări conductibilitatea electrică, foarte scăzută, a clorurii de beriliu). În stare de înaltă puritate se obţine prin distilarea în vid a metalului brut.

Beriliul este un metal de culoare cenuşie-argintie, cristalizat în sistemul hexagonal. Este aşa de dur încît zgîrie sticla; dar fiind casant, se fărîmă prin lovire. Beriliul ionizează greu, iar compuşii săi au caracter mai mult covalent decît ionic. Prin proprietăţile sale, beriliul se aseamănă mai mult cu aluminiul. Cu oxigenul se combină mai energic decît aluminiul, dar mai slab decît magneziul; oxidarea este foarte energică cînd metalul este încălzit în oxigen. În contact cu apa sau cu acidul azotic concentrat rece se acoperă cu un strat subţire, protector, de oxid. Este atacat de toţi acizii tari, diluaţi, cum şi de hidroxizii alcalini.

Importantă este elasticitatea pe care o conferă beriliul aliajelelor sale. Arcuri de oţel cu beriliu au suportat la probe 14 milioane şocuri, fără să arate urme de uzură (arcurile obişnuite de oţel suportă 7 — 8 milioane şocuri, după care se rup); ele nu îşi pierd elasticitatea nici la încălzire la roşu. Aliajele de aluminiu cu beriliu sînt de trei ori mai uşoare decît duraluminiul; aliajele de nichel cu beriliu suportă eforturi mari. În aliaj cu cuprul (*bronzul de beriliu*), o cantitate mică de beriliu măreşte considerabil duritatea, rezistenţa şi elasticitatea acestuia. Aliaje de cupru cu beriliu şi nichel se întrebuinţează pentru confecţionarea de unelte, care prin lovire nu produc scîntei şi deci pot fi folosite în locuri cu emanaţii de gaze combustibile.

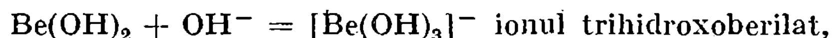
Beriliul se mai foloseşte pentru construcţia aparatelor cu raze X, pe care le absoarbe foarte puţin în comparaţie cu aluminiul. De asemenea se foloseşte ca reflector de neutroni în reactoarele nucleare.

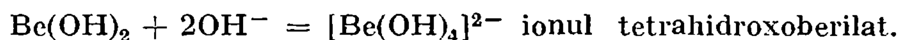
Dintre combinaţiile beriliului, mai importanţi sînt oxidul şi hidroxidul.

Oxidul de beriliu, BeO, se obţine prin calcinarea hidroxidului, azotatului sau sulfatului de beriliu. Este o pulbere albă care se topeşte abia la 2 400°C. Este foarte greu solubil în apă. Încălzit în cuptor electric cu cărbune, oxidul de beriliu trece în carbură, Be_2C, care se aseamănă cu carbura de aluminiu.

Hidroxidul de beriliu, $Be(OH)_2$, este un precipitat alb, gelatinos, care se obţine prin tratarea unei săr de beriliu cu un hidroxid alcalin. Spre deosebire de hidroxizii de calciu, stronţiu, bariu, are caracter amfoter, asemănător cu hidroxidul de aluminiu; astfel, proaspăt precipitat,

reacționează cu hidroxizi alcalini, adiționînd ioni OH^-, adică formînd hidroxoioni :


$$Be(OH)_2 + OH^- = [Be(OH)_3]^- \text{ ionul trihidroxoberilat,}$$


$$Be(OH)_2 + 2OH^- = [Be(OH)_4]^{2-} \text{ ionul tetrahidroxoberilat.}$$

Cu acizi minerali tari formează săruri, deoarece disociază ca bază :


$$Be(OH)_2 = Be^{2+} + 2OH^-$$

Sărurile de beriliu în soluție au caracter acid datorită hidrolizei. Ele pot dizolva oxidul sau hidroxidul de beriliu formînd combinații complexe. Sărurile de beriliu au importanță tehnică crescîndă ; se întrebuințează la confecționarea sitelor din lămpile Auer, drept catalizatori etc. Ele au caracter toxic.

MAGNEZIUL, Mg

Răspîndire în natură. Magneziul se găsește mult răspîndit în natură sub formă de combinații, alcătuind 2% din scoarța pămîntului. Astfel se găsește ca zăcăminte de *magnezit* (carbonat de magneziu, $MgCO_3$) și, mai ales, de *dolomit* (carbonat dublu de calciu și magneziu, $MgCO_3 \cdot CaCO_3$). Foarte răspîndiți sînt și *carnalitul* (clorură dublă de potasiu și magneziu, $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$), *kieseritul* (sulfat de magneziu, $MgSO_4 \cdot H_2O$), apoi diferiți silicați de magneziu — ca de exemplu *olivina*, $(Mg, Fe)_2[SiO_4]$, *enstatitul* $Mg_2[Si_2O_6]$, *serpentina*, *talcul*, *azbestul* și *spuma de mare*, cum și aluminosilicați, ca de exemplu *spinelul*, $MgO.Al_2O_3$. În sol se găsesc totdeauna combinații de calciu și de magneziu provenind din dezagregarea mineralelor.

Multe săruri de magneziu sînt dizolvate în apa mărilor sau a lacurilor sărate, cărora le imprimă gustul amărui. De asemenea, multe izvoare minerale conțin dizolvat sulfat de magneziu.

Plantele iau din pămînt sărurile de magneziu, formînd clorofila (în constituția clorofilei magneziul are același rol ca fierul în constituția hemoglobinei). Magneziul se mai găsește drept component al semințelor vegetale și chiar în corpul animal.

Preparare. Magneziul poate fi obținut prin diferite metode. Astfel, prin tratarea dolomitului calcinat, cu apă de mare se îndepărtează calciul, prin schimb de ioni, echilibrul fiind favorabil din cauza solubilității mai mari a hidroxidului de calciu în comparație cu hidroxidul de magneziu :


$$Ca(OH)_2. Mg(OH)_2 + Mg^{2+} = 2Mg(OH)_2 + Ca^{2+}$$

O metodă tehnică importantă pentru prepararea magneziului este electroliza carnalitului anhidru topit la 700 —800°C. În loc de carnalit se poate folosi și clorură de magneziu anhidră în amestec cu $CaCl_2$ și NaCl. La catodul celulei electrolitice (care este de fier) se separă magneziul care, fiind ușor, se ridică la suprafața topiturii, de unde poate fi scos cu linguri

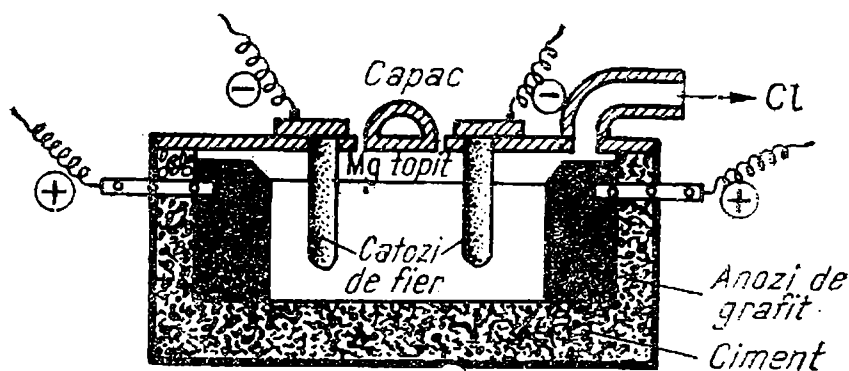
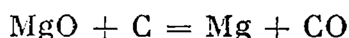


Fig. 194. Celulă electrolitică pentru fabricarea magneziului.

speciale. La anod (care este de grafit) se separă clorul, care este aspirat (fig. 194).

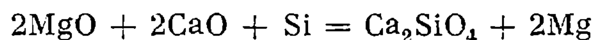
Magneziul obținut are puritatea 98—99% Mg; purificarea lui se face prin retopire în cuptoare electrice.

Însemnătate tehnică au dobîndit în ultimul timp procedeele termice pentru obținerea magneziului, din care mai importante sînt procedeele *carbotermice* și *silicotermice*. După primul procedeu, oxidul de magneziu este redus cu cărbune la temperatura arcului electric (peste 2 000°C):



$$MgO + C = Mg + CO$$

În al doilea procedeu, oxidul de magneziu este redus cu siliciu. În acest scop, dolomitul, în amestec cu siliciu sau ferosiliciu, este încălzit într-un cuptor electric la 1 200—1 300°C, sub vid înaintat:



$$2MgO + 2CaO + Si = Ca_2SiO_4 + 2Mg$$

Proprietăți fizice. Magneziul este un metal moale, alb, strălucitor, care cristalizează în sistemul hexagonal. Este ușor și maleabil, astfel încît poate fi laminat în table subțiri și tras în fire. Cu unele metale formează aliaje cu diferite aplicații în tehnica modernă.

Proprietăți chimice. Magneziul este stabil în aer uscat; în aer umed se acoperă cu un strat de oxid de magneziu care împiedică ca reacția de oxidare să se desfășoare mai departe. Din această cauză, magneziul are aspect mat.

Aprins în aer, magneziul arde cu flacără luminoasă, deoarece oxidul de magneziu devine incandescent din cauza căldurii mari de reacție:

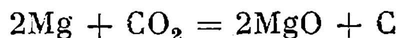


$$Mg + 1/2O_2 = MgO; \quad \Delta H = -145{,}8 \text{ kcal/mol}$$

(Lumina dezvoltată este bogată în radiații ultraviolete.)

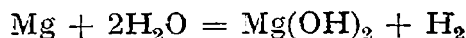
În clorul umed se aprinde de la sine cu o reacție luminoasă și formare de clorură de magneziu, $MgCl_2$; cu sulful se combină la temperatură mai ridicată; cu azotul se combină la cald formînd nitrura de magneziu, Mg_3N_2.

Magneziul are acțiune reducătoare asupra substanțelor care conțin oxigen; astfel el poate arde și în bioxid de carbon, punînd carbonul în libertate:



$$2Mg + CO_2 = 2MgO + C$$

Apa atacă magneziul numai foarte încet, datorită formării stratului protector de hidroxid de magneziu. Asupra vaporilor de apă, magneziul are însă, o acțiune puternic reducătoare:

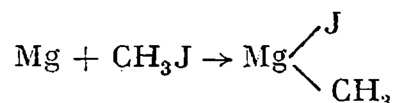


$$Mg + 2H_2O = Mg(OH)_2 + H_2$$

Amalgamul de magneziu reacționează cu apa chiar la temperatura obișnuită.

Din cauza tendinței pronunțate de a se combina cu oxigenul, magneziul poate reduce numeroși oxizi, proprietate folosită pentru obținerea unor elemente : bor, siliciu, carbon etc.

Magneziul poate forma cu combinații organice halogenate (de exemplu cu iod sau clor) compuși organo-metalici. De exemplu, cu iodura de metil, CH_3J, formează iodură de metil-magneziu, $MgJCH_3$:



Halogenurile de alchil-magneziu au rol important în chimia organică ca agenți de sinteză (în reacțiile *Grignard*).

Magneziul reacționează cu acizi diluați, cu dezvoltare de hidrogen.

Întrebuințări. Dintre toate metalele grupei a II-a principale, magneziul este cel mai mult folosit ca metal. Datorită luminii puternice pe care o emană în timpul arderii, el se întrebuințează la fabricarea rachetelor luminoase și în fotografie. În metalurgie este folosit, fie pentru purificarea unor metale (deoarece reduce oxizii și sulfurile formînd combinații insolubile în topitură), fie pentru fabricarea unor aliaje. De asemenea este utilizat și în chimia organică preparativă.

Aliaje de magneziu. Magneziul se aliază cu aluminiul, care îi mărește rezistența la rupere, sau cu manganul, care îi mărește rezistența la coroziune în aer umed. Aliaje simple de magneziu cu aluminiu sînt *magnaliul* și *hidronaliul* (v. „Aluminiul”).

Aliajele de magneziu care conțin circa 90 % Mg, iar restul cantități mici de alte metale ca : aluminiu, zinc, cupru, mangan etc., sînt cunoscute sub numele de *aliaje electron*. Ele sînt rezistente față de hidroxizii alcalini și față de acizi, însă nu față de apă (pe care o descompun). Avînd o mare duritate și rezistență, cum și o densitate redusă, sînt folosite la fabricarea avioanelor, automobilelor, mașinilor industriale cum și pentru confecționarea diferitelor instrumente.

COMBINAȚIILE MAGNEZIULUI

Magneziul formează multe combinații de importanță industrială. Ca materii prime pentru obținerea lor se folosesc de obicei carbonatul și sulfatul de magneziu.

COMBINAȚIILE MAGNEZIULUI CU OXIGENUL

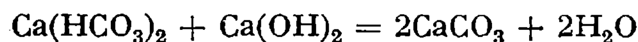
Oxidul de magneziu, MgO, numit și *magnezia usta*, este produsul de oxidare directă a magneziului. El se obține și prin calcinarea hidroxidului, azotatului sau a carbonatului de magneziu. Industrial, se obține prin calci-

narea magnezitului sau a hidroxidului de magneziu în cuptor electric, la 450°C :



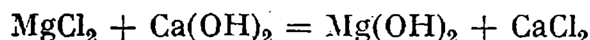
$$MgCO_3 = MgO + CO_2$$

În țările așezate lîngă mări și oceane, oxidul și hidroxidul de magneziu se obțin din apa mării. Aceasta se tratează cu lapte de var; precipită întîi carbonatul de calciu :



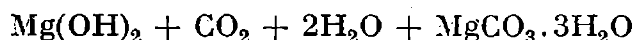
$$Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 = 2CaCO_3 + 2H_2O$$

după a cărui îndepărtare prin filtrare se adaugă din nou lapte de var, care precipită ionii Mg^{2+} sub formă de hidroxid de magneziu :



$$MgCl_2 + Ca(OH)_2 = Mg(OH)_2 + CaCl_2$$

Deoarece separarea hidroxidului de magneziu este anevoioasă, el este trecut, prin tratare cu bioxid de carbon, în carbonat hidratat :



$$Mg(OH)_2 + CO_2 + 2H_2O + MgCO_3.3H_2O$$

prin a cărui calcinare rezultă apoi oxidul de magneziu :



$$MgCO_3.3H_2O = MgO + CO_2 + 3H_2O$$

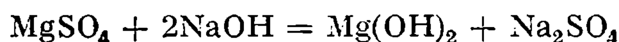
Oxidul de magneziu cristalizează în rețele ionice de tipul NaCl. Este o pulbere albă, foarte ușoară, care cu apa trece în hidroxid de magneziu, $Mg(OH)_2$, o bază slabă :



$$MgO + H_2O = Mg(OH)_2$$

El se topește la temperaturi foarte înalte (peste 2 600°C). Din această cauză este folosit la confecționarea cărămizilor de magnezită, utilizate mai ales pentru căptușirea cuptoarelor Martin. Mai este folosit ca adaos al glazurilor pentru sticle și ceramică, ca umplutură pentru hîrtie, ca suport de catalizator etc.

Hidroxidul de magneziu, $Mg(OH)_2$, se obține prin tratarea unor săruri solubile de magneziu cu un hidroxid alcalin :



$$MgSO_4 + 2NaOH = Mg(OH)_2 + Na_2SO_4$$

sau prin acțiunea apei asupra oxidului de magneziu.

Se dizolvă foarte puțin în apă ; soluția apoasă are o reacție slab alcalină. La încălzire puternică trece în oxid de magneziu. Hidroxidul de magneziu se folosește la prepararea cimentului magnezian (v. „Clorura de magneziu"), la rafinarea zahărului, în medicină etc.

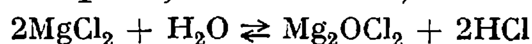
SĂRURILE MAGNEZIULUI

Sărurile de magneziu sînt ionice ; în apă se găsesc sub formă de ioni hidratați $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$. Dizolvarea în apă a sărurilor de magneziu anhidre este însoțită de o puternică dezvoltare de căldură. Energia de hidra-

tare fiind mare, sărurile de magneziu cristalizează din soluție apoasă sub formă de hidrați stabili.

Dintre sărurile de magneziu, mai importante sînt : clorura, carbonatul, sulfatul și diferiți silicați de magneziu naturali și artificiali.

Clorura de magneziu, $MgCl_2$, se găsește în natură dizolvată în apa mărilor și sub formă de *carnalit*. Ea se obține ca produs secundar de la leșiile mamă de carnalit rămase de la prepararea clorurii de potasiu. Din soluții apoase cristalizează de obicei cu șase molecule de apă, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, formă în care are un domeniu mai larg de stabilitate (de la —3,4°C pînă la +116,7°C); cristalele au un gust amărui și sînt foarte higroscopice. Deshidratarea hidraților cristalini nu se face prin încălzire, deoarece la 150°C, clorura de magneziu suferă o hidroliză parțială trecînd în cloruri bazice (oxicloruri) de compoziție variabilă, de exemplu :



$$2MgCl_2 + H_2O \rightleftharpoons Mg_2OCl_2 + 2HCl$$

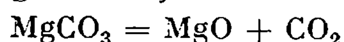
Această reacție de hidroliză a clorurii de magneziu are importanță în cazanele cu abur. (Clorura de magneziu din apele dure care se depune împreună cu celelalte săruri formînd piatra de cazane, produce la hidroliză acid clorhidric, care poate cauza coroziunea pereților cazanului.)

Cu cloruri alcaline, clorura de magneziu poate forma săruri duble. Un exemplu de asemenea sare este carnalitul, $MgCl_2.KCl.6H_2O$.

Dacă la o soluție foarte concentrată de clorură de magneziu se adaugă oxid de magneziu, se formează o masă păstoasă care după cîteva ore se întărește devenind o masă albă lucioasă, foarte tare, cunoscută sub numele de *ciment magnezian* (*ciment Sorel*) ; el se folosește frecvent la fabricarea pietrelor pentru litografie, a imitațiilor de mozaic etc. Dacă înainte de întărire se amestecă cu rumeguș de lemn sau de plută, se obține *xilolitul*, care se folosește pentru pardoseli sau mese de laborator.

Clorura de magneziu se mai folosește în industria textilă (pentru a menține umed firul de bumbac, cum și ca apret), la fabricarea hîrtiei pergament, ca ignifug pentru lemn, ca materie primă pentru alte combinații de magneziu etc.

Carbonatul de magneziu, $MgCO_3$, este foarte răspîndit în natură ca *magnezit*, $MgCO_3$, sau ca *dolomit*, $MgCO_3.CaCO_3$, cristalizate în sistemul hexagonal. Preparat pe cale artificială este o pulbere de culoare albă, greu solubilă în apă rece; sub 16°C cristalizează ca pentahidrat, iar la temperaturi superioare, ca tri- și chiar monohidrat. Încălzit la 450°C se descompune în oxid de magneziu și bioxid de carbon :



$$MgCO_3 = MgO + CO_2$$

Prin fierbere cu apă trece cu timpul în carbonați bazici.

Carbonatul de magneziu are multiple utilizări. Astfel folosește la prepararea altor săruri de magneziu, a magneziului metalic, a unor coloranți, la fabricarea cărămizilor refractare pentru construirea furnalelor electrice, la confecționarea conurilor Seger (care sînt indicatori de temperaturi înalte în ceramică), drept mediu filtrant, ca material de umplutură (pentru linoleum, cauciuc, hîrtie), în medicină etc.

Sulfatul de magneziu, $MgSO_4$, se găsește în natură sub formă de *kieserit*, $MgSO_4 \cdot H_2O$, care însoțește frecvent sărurile de potasiu, și sub formă de *sare amară*, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$.

Din soluție apoasă cristalizează totdeauna cu șapte molecule de apă, în cristale rombice, incolore, foarte solubile în apă și cu gust amar. Din această cauză i se mai spune *sare amară*.

Prin încălzire pierde treptat apa de cristalizare trecînd în hidrați inferiori, pînă cînd la 200°C devine anhidru. Cu sulfați alcalini formează sulfați dubli, dintre care mulți se găsesc în natură.

Sulfatul de magneziu se întrebuințează în medicină (ca purgativ), în cosmetică, în industria tăbăcăriei, în industria textilă (ca mordant), la fabricarea hîrtiei (ca material de umplutură), în industria ceramică etc. Sarea dublă $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$ este folosită drept îngrășămînt.

Silicații de magneziu sînt foarte răspîndiți în natură.

Talcul este un silicat de magneziu hidratat, $Mg_2[Si_4O_{10}] \cdot Mg(OH)_2$, respectiv $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$, care intră în compoziția multor roci. În rețeaua cristalină a talcului, straturile sînt mai slab legate între ele, astfel încît pot luneca ușor unele pe altele. De aceea, talcul este moale (lasă urme pe stofă) și unsuros la pipăit.

Talcul se întrebuințează ca lubrifiant pentru unele mecanisme, la fabricarea creioanelor colorate (pastel), drept pudră cosmetică, ca umplutură pentru cauciuc și hîrtie etc.

Steatitul are aceeași compoziție ca și talcul, $Mg_2[Si_4O_{10}] \cdot Mg(OH)_2$. Prin topire la temperatură înaltă devine alb și sticlos. Fin măcinat, în amestec cu argilă și feldspați și ars la 1 400°C, capătă un aspect de porțelan și folosește pentru duze de țesătorie, articole pentru industria chimică, izolatori electrici etc.

Azbestul este un silicat de magneziu cu compoziția $Mg_3[Si_4O_{11}] \cdot 3Mg(OH)_2 \cdot H_2O$, respectiv $6MgO \cdot 4SiO_2 \cdot 4H_2O$. Are o structură fibroasă, este ignifug și are o foarte mică conductibilitate termică. Se întrebuințează ca izolator termic, garnituri pentru aparate în industrie (sub formă de plăci, hîrtie sau țesături); apoi ca diafragme (în celule electrolitice), mase filtrante, suporturi pentru catalizatori etc.

Spuma de mare, numită și *piatra ponce*, este un silicat de magneziu hidratat, $Mg_3[Si_6O_{15}] \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O$, respectiv $2MgO \cdot 3SiO_2 \cdot 2H_2O$. Are culoare alb-gălbuie, duritate mică și se poate prelucra ușor. Fiind poroasă, plutește pe apă, de unde îi vine și numele. Se folosește în tehnică drept suport de catalizatori avînd mare putere de adsorbție. Se poate prepara și sintetic.

CALCIUL, Ca

Calciul este răspîndit în natură numai sub formă de combinații, alcătuind 3,4% din scoarța pămîntului. Sub formă de *piatră de var* (carbonat de calciu, $CaCO_3$) a fost cunoscut și întrebuințat ca material de construcție

încă din timpuri vechi, ca și *marmura*, alt carbonat de calciu. Tot un carbonat de calciu este și *creta*. *Dolomitul*, $CaCO_3 \cdot MgCO_3$, este de asemenea extrem de răspîndit în natură. Zăcăminte importante formează sulfații de calciu : *ghipsul*, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, și *anhidritul*, $CaSO_4$. Minerale de calciu sînt și *fosforitul*, $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(OH)_2$, *fluorapatitul*, $Ca_5[F(PO_4)_3]_2$, *fluorina* (fluorura de calciu), CaF_2 etc. Apele dure conțin mari cantități de săruri de calciu.

Și în lumea organică calciul are un rol important ; el intră în compoziția substanței dure din oase și dinți, cum și a cojii ouălor, cochiliilor scoicilor etc.

Calciul se obține prin electroliza clorurii de calciu topite, căreia i se adaugă fluorină sau clorură de potasiu drept fondant. Electroliza se execută cu electrozi de oțel. Temperatura trebuie menținută constantă în jurul punctului de topire al topiturii. Calciul lichid se depune pe catodul de oțel, care încet și continuu se ridică din topitură așa încît metalul depus se solidifică imediat sub formă de bară.

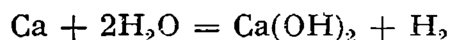
Calciul de puritate înaltă se prepară prin încălzirea clorurii de calciu cu aluminiu metalic ; se formează clorura de aluminiu care se volatilizează, iar calciul se supune unei distilări sub vid înaintat.

Calciul este un metal alb strălucitor moale ca și metalele alcaline. Cristalizează în sistemul cubic (formînd rețele cubice compacte).

În aer, calciul se oxidează mai ușor decît magneziul, dar cu mai multă greutate decît metalele alcaline ; totuși trebuie păstrat sub petrol. Arde cu flacără cărămizie trecînd în oxid de calciu, CaO.

La temperatură mai ridicată (450°C) se combină energic cu azotul formînd nitrura de calciu, Ca_3N_2. Din această cauză, calciul este folosit pentru îndepărtarea azotului (și oxigenului) din aer în vederea obținerii gazelor rare.

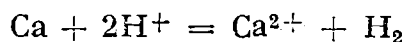
Calciul topit se combină energic cu hidrogenul și formează hidrura de calciu, CaH_2. Se poate combina atît cu halogenii cît și cu sulful. El reacționează cu apa cu formare de hidroxid de calciu și dezvoltare de hidrogen :



$$Ca + 2H_2O = Ca(OH)_2 + H_2$$

La temperatura obișnuită, reacția este lentă.

Cu acizii diluați, calciul reacționează energic :



$$Ca + 2H^+ = Ca^{2+} + H_2$$

Calciul se dizolvă în amoniac lichid ; după evaporarea amoniacului rămîne o masă colorată în galben-auriu, avînd compoziția unei hexammine de calciu, $[Ca(NH_3)_6]^{2+}$.

Calciul ca metal are întrebuințări limitate. În cantități mici se adaugă aliajelor pentru lagăre.

COMBINAŢIILE CALCIULUI

Combinaţiile calciului, ca şi cele ale magneziului, se obţin fie din carbonaţi sau sulfaţi naturali, fie ca produse secundare în diferite sectoare industriale.

COMBINAŢIIE CALCIULUI CU OXIGENUL

Oxidul de calciu, CaO, se obţine în industrie, prin calcinarea carbonatului de calciu în cuptoare:


$$CaCO_3 = CaO + CO_2; \qquad \Delta H = 34,6 \text{ kcal/mol.}$$

de unde şi numele lui de *var ars* (sau *var nestins*). Arderea se face la temperaturi peste 800°C. Pe măsura arderii trebuie îndepărtat bioxidul de carbon, a cărui tensiune de vapori peste 850°C este mai mare decît presiunea atmosferică.

Cuptoarele pentru arderea pietrei de var sînt de diferite tipuri. Cele simple sînt construite în formă ovală, din cărămizi obişnuite; fabricaţia nu este continuă. Cuptoare de tipul acesta se găsesc mai ales în regiunea de munte, unde lemnul este la îndemînă pentru a fi utilizat drept combustibil.

La cuptoarele mai perfecţionate, piatra de var se introduce prin deschiderea superioară a cuptorului, în timp ce prin partea de jos se scoate, pe măsura arderii, varul ars (fig. 195). Cuptorul funcţionează continuu, astfel încît prezintă avantajul unei economii de timp şi combustibil. Asemenea cuptoare sînt încălzite cu cărbuni, păcură sau cu gaz metan.

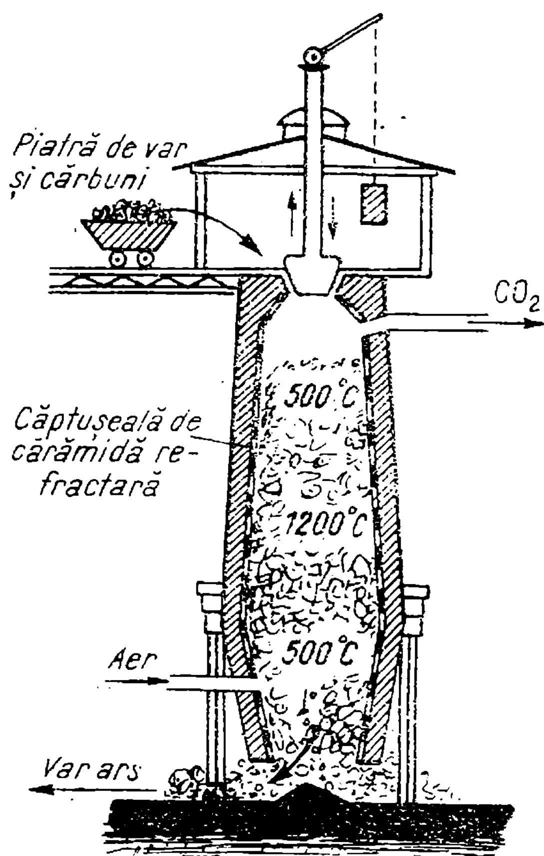


Fig. 195. Cuptor industrial pentru obţinerea varului.

Prin arderea pietrei de var, pe lîngă oxidul de calciu se obţine şi o cantitate însemnată de bioxid de carbon care, în cuptoarele moderne, este colectat şi folosit în diferite procese chimice, de exemplu la fabricarea carbonatului de sodiu după procedeul cu amoniac.

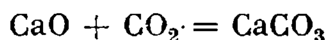
Oxidul de calciu este o substanţă albă, cu punct de topire ridicat. Cu apa reacţionează energic cu formare de hidroxid de calciu. Reacţia este însoţită de o puternică dezvoltare de căldură:


$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2; \qquad \Delta H = -15,2 \text{ kcal/mol.}$$

Încălzit cu cărbune la temperatura de 2 000°C, oxidul de calciu se transformă în carbură de calciu (carbid):


$$CaO + 3C \rightleftarrows CaC_2 + CO$$

Oxidul de calciu, ca orice oxid bazic, reacționează cu anhidride acide și acizi. De exemplu, cu bioxidul de carbon formează carbonat de calciu :



$$CaO + CO_2 = CaCO_3$$

Oxidul de calciu are diferite întrebuințări : pentru uscarea gazelor (fiind foarte avid de apă), la purificarea gazului de iluminat (deoarece absoarbe bioxidul de carbon și alte impurități din gaz), apoi în metalurgie (drept căptușeală de cuptoare cum și ca adaos la minereuri, în timpul topirii, în vederea extragerii metalelor), în industria sticlei, în industria îngrășămintelor și, în special, la prepararea hidroxidului de calciu.

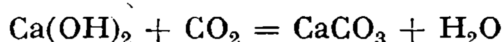
Hidroxidul de calciu, $Ca(OH)_2$, se obține prin combinarea oxidului de calciu cu apă. Trecerea oxidului de calciu în hidroxid de calciu, sub acțiunea apei, este cunoscută sub numele de *stingerea varului*, iar hidroxidul de calciu rezultat astfel se numește *var stins.*

Dacă se tratează mai departe hidroxidul de calciu cu apă se obține *laptele de var*. Acesta este format din hidroxid de calciu, parte în soluție și parte în suspensie în apă, solubilitatea hidroxidului de calciu în apă fiind foarte mică (solubilitatea la 20°C este 0,129g $Ca(OH)_2$/1 000 g H_2O).

Lăsat mai mult timp în repaus, hidroxidul de calciu care era în suspensie (nedizolvat) se depune la fundul vasului și deasupra rămîne o soluție limpede de hidroxid de calciu, *apa de var*. Aceasta are caracter puternic bazic.

Hidroxidul de calciu se combină cu zaharoza și formează *zaharați* ; aceștia pot conține 1—6 molecule de CaO la o moleculă de zaharoză.

O reacție caracteristică a hidroxidului de calciu este reacția cu bioxidul de carbon, cînd rezultă carbonatul de calciu :



$$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3 + H_2O$$

De aceea, varul stins, lăsat în aer liber, absorbind încet bioxidul de carbon, trece în carbonat de calciu solid, adică se *carbonatează.*

Deoarece carbonatarea varului se produce cu contracție de volum, carbonatul de calciu rezultat este fărîmicios. De aceea, la folosirea varului în construcții i se adaugă o anumită cantitate de nisip. Granulele de nisip formează împreună cu varul stins o pastă uniformă, aderentă de cărămidă, care adsoarbe o parte din apa de amestec ; pe de altă parte, prin carbonatarea varului, amestecul se întărește. Amestecul care se obține astfel poartă numele de *mortar* sau *tencuială*. El servește ca material de legătură între cărămizi, cum și pentru protecția zidurilor contra intemperiilor.

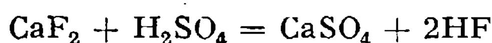
Cantități mari de hidroxid de calciu se folosesc în industria zahărului, apoi la obținerea clorurii de var, a clorurii de calciu, la prepararea sodei caustice prin caustificare. Ca lapte de var este folosit în industria tăbăcăriei (avînd proprietăți caustice, îndepărtează părul de pe pieile crude, adică este un *depilator*) și pentru distrugerea substanțelor organice intrate în putrefacție (laptele de var fiind și dezinfectant) ; în amestec cu sulfat de cupru, laptele de var este utilizat pentru stropitul viilor. Apa de var era folosită în medicină pentru comprese la arsuri și ca antidot la unele intoxicații cu acid sulfuric.

SĂRURILE CALCIULUI

Dintre sărurile de calciu, mai importante sînt: fluorura, clorura, carbonatul, sulfatul şi fosfatul.

Fluorura de calciu, CaF_2, se găseşte în natură sub forma de *fluorină.* Se prepară prin neutralizarea carbonatului de calciu cu acid fluorhidric diluat. Este greu solubilă în apă, cu care formează soluţii coloidale. Cu acidul fluorhidric formează o sare acidă, $CaF_2 . 2HF . 6H_2O$, care este uşor solubilă.

Prin încălzire cu acid sulfuric dezvoltă acid fluorhidric :



$$CaF_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2HF$$

Fluorura de calciu este întrebuinţată la gravarea sticlei şi ca opacizant în industria glazurilor ceramice.

Fiind foarte rezistentă faţă de substanţe reducătoare, mai ales faţă de metale, este folosită la confecţionarea creuzetelor şi formelor necesare fabricării uraniului metalic destinat reactoarelor nucleare.

Clorura de calciu, $CaCl_2$, se obţine prin trecerea unui curent de clor peste $Ca(OH)_2$, urmată de calcinarea produsului, sau ca produs secundar la fabricarea sodei caustice după procedeul cu amoniac. Foarte pură se obţine prin tratarea carbonatului de calciu cu acid clorhidric.

Clorura de calciu anhidră este o masă albă, foarte higroscopică, care se topeşte la 780°C. Se dizolvă în apă, cu puternică degajare de căldură datorită hidratării ($\Delta H = -17{,}4$ kcal/mol).

Clorura de calciu formează mai mulţi hidraţi, dintre care cel mai stabil este hexahidratul, $CaCl_2 . 6H_2O$, cristale prismatice a căror dizolvare în apă este însoţită de o puternică scădere de temperatură. Este folosită la amestecuri răcitoare (prin amestecarea clorurii de calciu cu zăpadă, în raport de 1,44 : 1, se poate forma un eutectic cu temperatură de —54,9°C).

În stare topită este folosită pentru obţinerea electrolitică a calciului metalic. Ea se mai întrebuinţează ca adaos la ciment pentru ca aceasta să poată face priză şi la temperaturi scăzute, apoi pentru prepararea soluţiilor transportoare de frig în aparate de răcire sub 0°C şi în radiatoare de motoare în timpul iernii. De asemenea este folosită pentru impregnarea lemnului ca ignifug şi în industria textilă (în amestec cu amidon) pentru apret; sub formă de pulbere sau soluţie se împrăştie pe drumurile cu mult praf pentru a menţine umiditatea.

Fiind foarte higroscopică, clorura de calciu anhidră este folosită pentru deshidratarea gazelor şi lichidelor. În stare pură este folosită în medicină.

Azotatul de calciu, $Ca(NO_3)_2$, rezultă prin putrezirea gunoiului de grajd în prezenţa varului. Se prepară prin neutralizarea carbonatului sau hidroxidului de calciu cu acid azotic. Cristalizează în stare anhidră în octaedre regulate; din soluţii apoase se separă sub formă hidratată, $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, în prisme monoclinice, care se topesc peste 40°C în apa lor de cristalizare.

În stare anhidră, azotatul de calciu este foarte higroscopic şi foarte solubil în apă şi alcool. Prin calcinare trece în oxid de calciu, cu degajare de oxizi de azot.

Azotatul de calciu poate fi folosit drept îngrăşămînt agricol, cu adaos de var.

Carbonatul de calciu, $CaCO_3$, este unul dintre compuşii cei mai răspîndiţi în natură, sub formă de *calcit*, *marmură*, *aragonit*, cum şi sub formă de *piatră de var*, *cretă* etc.

Calcitul apare în natură cristalizat în sistemul hexagonal, în romboedre, care uneori au mărimi apreciabile. La cristalele transparente şi mari se observă fenomenul de birefringenţă, mai ales la calcitul din Islanda („spatul de Islanda"). La 970°C, calcitul trece în altă modificaţie cristalină, tot din sistemul hexagonal.

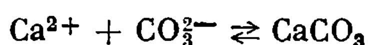
Marmura este o varietate cristalină de carbonat de calciu care se extrage din cariere, de unde se taie în blocuri. Marmura poate fi albă, cu cristale mărunte, care se aseamănă cu zahărul — de unde şi numele de *marmură zaharoidă* — sau colorată în roz, galben, verde, negru, din cauza diferitelor impurităţi care s-au infiltrat în masa de carbonat de calciu.

Piatra de var, foarte răspîndită în scoarţa pămîntului, este formată din cristale mici de calcit. De obicei este amestecată cu alte minerale, de exemplu cu carbonat de magneziu (*dolomit*). Cînd este amestecată cu argilă se numeşte *marnă*.

Creta este un carbonat de calciu de culoare albă, cu granulaţie fină şi foarte fărîmicios. Ea este alcătuită din resturi de animale microscopice.

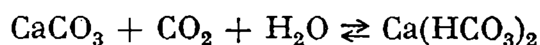
Mai sînt şi alte varietăţi de carbonat de calciu, formate din depunerea scoicilor şi a cochiliilor unor animale inferioare, cimentate într-un ciment calcaros.

Carbonatul de calciu este componentul principal al oaselor animalelor; coaja ouălor păsărilor este alcătuită din carbonat de calciu. Carbonatul de calciu este o substanţă albă, foarte greu solubilă în apă (100 g apă dizolvă 1,3 mg $CaCO_3$, la 20°C). Din această cauză, dacă într-o soluţie sînt prezenţi ioni Ca^{2+} şi CO_3^{2-}, se formează un precipitat alb, cristalin, de carbonat de calciu:



$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightleftarrows CaCO_3$$

Dacă se adaugă însă bioxid de carbon, precipitatul dispare, deoarece se formează carbonat acid de calciu, care este solubil:



$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O \rightleftarrows Ca(HCO_3)_2$$

Reacţia este reversibilă; de aceea, apele care conţin dizolvate cantităţi mari de carbonat acid de calciu (ape dure) nu se folosesc la alimentarea cazanelor cu abur, locomotive, turbine etc., deoarece din cauza încălzirii, carbonatul acid se descompune, bioxidul de carbon se degajă, iar carbonatul neutru se depune, formînd împreună cu alte săruri din apă *piatră de cazan*.

În natură se petrec procese similare. Apele bogate în bioxid de carbon, infiltrîndu-se printre rocile calcaroase, dizolvă carbonatul de calciu sub formă de carbonat acid de calciu. Cînd apele ajung la suprafață, bioxidul de carbon se degajă, iar carbonatul neutru se depune. Dacă acest proces are loc pe bolta unei grote, în urma evaporării unei picături de apă, carbonatul neutru de calciu se depune sub forma unui inel. Peste acesta, în urma evaporării unei alte picături de apă, se formează un alt inel și, în modul acesta, cu timpul, din depunerile repetate de carbonat de calciu se formează un con, cu vîrful în jos; este o *stalactită*. Tot așa, apa care cade, depune jos, la rîndul ei, carbonatul de calciu pe care îl conține; se formează un alt con, cu vîrful în sus, o *stalagmită*.

La noi în țară peștera de la Dîmbovicioara este cunoscută pentru frumoasele ei stalactite și stalagmite.

Prin calcinare, carbonatul de calciu se disociază în $CaO + CO_2$. Reacția are o importantă aplicare practică, fiind reacția de obținere a varului și a bioxidului de carbon din piatra de var.

Întrebuințările carbonatului de calciu sînt foarte diferite. Astfel se folosește în industria chimică la prepararea altor săruri de calciu, în industria zahărului pentru limpezirea zemei de sfeclă, a vinului, în industria hîrtiei și cauciucului drept material de umplutură, în cosmetică drept component al multor pudre și alifii etc. În stare foarte pură se folosește în medicină. Dintre toate întrebuințările lui, cele mai importante rămîn însă fabricarea varului și cimentului pentru construcții.

Marmura, fiind un material rezistent la uzură și intemperii, este folosită la construcții de clădiri importante, monumente și pavaje; piatra de var este întrebuințată drept piatră de construcții; creta este folosită pentru scris pe tablă.

Sulfatul de calciu se găsește foarte răspîndit în natură, anhidru, $CaSO_4$ ca mineralul *anhidrit*, sau hidratat, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, ca mineralul *ghips*. Deseori se mai găsește dizolvat în apă, imprimîndu-i *duritatea permanentă* (solubilitatea sulfatului de calciu în apă este însă foarte mică: circa 200 mg în 100 g apă, la 20°C).

Ghipsul cristalizează în sistemul monoclinic, în cristale incolore, transparente, care pot cliva. Uneori, cristalele de ghips sînt prinse două cîte două, formînd macle (fig. 196).

Ghipsul cristalizat și translucid se numește *alabastru* și se aseamănă cu marmura; el are valoare ca piatră de ornamentație în construcție sau pentru confecționarea de obiecte de artă, putîndu-se lustrui și lucra foarte bine. În stare pură, cristalină, este alb, dar poate fi colorat din cauza impurităților. Spre deosebire de marmură are conductibilitate termică redusă; de aceea, la atingere nu este rece ca marmura.

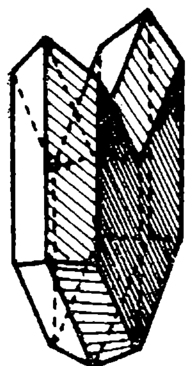
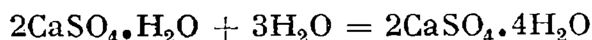


Fig. 196. Maclă de ghips.

Ghipsul se exploatează în mari cantități pentru a fi transformat în *ipsos*, $2CaSO_4 \cdot H_2O$ (prin încălzire în cuptoare la temperatura de 180°C). Ipsosul amestecat cu apa formează un terci care se solidifică repede devenind o masă alcătuită din cristale mici de ghips:



$$2CaSO_4 \cdot H_2O + 3H_2O = 2CaSO_4 \cdot 4H_2O$$

Pe această proprietate se bazează întrebuințarea ipsosului în sculptură și construcții.

Dacă încălzirea ghipsului are loc însă peste 200°C, atunci deshidratarea este completă și materialul obținut nu mai poate face priză.

Sulfatul de calciu se descompune la temperaturi peste 1 000°C în oxid de calciu, oxigen și bioxid de sulf :



$$2CaSO_4 \rightarrow 2CaO + 2SO_2 + O_2$$

Temperatura de descompunere poate fi scăzută prin adaos de SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, argile, caolin, cărbuni etc. Dacă se încălzește un amestec de ghips cu argilă și cărbune la circa 1 000°C, se degajă bioxid de sulf (materie primă pentru prepararea acidului sulfuric) și rămîne un clincher (din care se prepară cimentul portland).

Ipsosul fin pulverizat are numeroase întrebuințări în construcții, pentru mulaje (mai ales în ceramică, din cauza porozității lui), ca îngrășăminte pentru terenurile sărace în calcar, pentru prepararea unor pigmenți albi, în industria sticlei și a cimentului, la prepararea stucului (întrebuințat pentru ornamentațiile interioare ale clădirilor) etc.

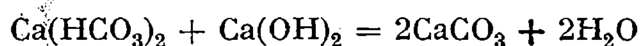
Duritatea apei. Dintre toate sărurile dizolvate în apă, carbonații, îndeosebi carbonatul de calciu, reprezintă un factor de care trebuie să se țină seamă la întrebuințările apei în industrie.

După cum este cunoscut, prezența în apă a sărurilor mai ales de calciu și de magneziu, formează duritatea apei. Carbonații acizi (de calciu, de magneziu și, uneori, de fier) dizolvați în apă, prin fierbere, se descompun ; carbonații neutri rezultați, fiind insolubili, pot fi îndepărtați din apă. Conținutul în carbonați acizi reprezintă *duritatea temporară* a apei. Celelalte săruri dizolvate care nu pot fi îndepărtate prin fierbere, de exemplu sulfații și clorurile de calciu și de magneziu, reprezintă *duritatea permanentă* a apei. Suma celor două durități (temporare și permanente) formează *duritatea totală* a apei.

Duritatea apei se exprimă în grade de duritate, un grad de duritate reprezentînd duritatea cauzată prin dizolvarea a 10 mg CaO într-un litru de apă. (Conținutul celorlalte săruri se calculează pe baza cantității echivalente de CaO ; de exemplu 10 mg CaO sînt echivalente cu 7,14 mg MgO sau cu 24,3 mg $CaSO_4$.)

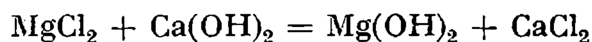
Duritatea apelor în natură variază în limite largi ; de exemplu apa de ploaie are duritatea 0,5—15°, apa de rîu 4—14°, iar unele ape calcaroase pot avea duritatea pînă la 60°. (Apele cu o duritate peste 30° sînt considerate foarte dure.)

Apele dure nu fac spumă cu săpunul și formează piatră de cazan. Săpunul obișnuit este o sare de sodiu a acizilor grași ; el este solubil în apă. Cînd apa este dură, din sulfatul de calciu conținut în apă și săpun rezultă o sare de calciu a acizilor grași, care este insolubilă în apă. De aceea, în tehnică, apele înainte de folosire sînt supuse unor operații de dedurizare. De obicei, dedurizarea se realizează prin metode chimice. Astfel, duritatea temporară se îndepărtează prin tratarea apei cu lapte de var ; carbonatul acid de calciu trece în carbonat neutru :



$$Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 = 2CaCO_3 + 2H_2O$$

Concomitent sînt îndepărtate și sărurile de magneziu eventual prezente, ca de exemplu :



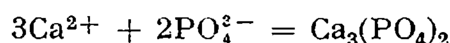
$$MgCl_2 + Ca(OH)_2 = Mg(OH)_2 + CaCl_2$$

Duritatea permanentă se îndepărtează prin adăugarea de carbonat de sodiu care reacționează cu sulfatul de calciu din apă ; precipită carbonatul de calciu :



$$CaSO_4 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + Na_2SO_4$$

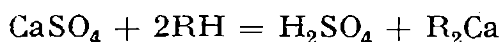
Prin tratarea apelor dure cu var și sodă, dedurizarea nu este însă completă. De aceea, pentru o dedurizare mai înaintată, se folosește fosfatul trisodic, Na_3PO_4, carepreci pită sărurile de calciu și de magneziu, sub formă de fosfați greu solubili :



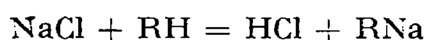
$$3Ca^{2+} + 2PO_4^{3-} = Ca_3(PO_4)_2$$

Alt procedeu de dedurizare folosește permutiții (v. „Silicații'). Deoarece sărurile de sodiu rezultate prin tratarea apelor cu permutit nu formează duritate, apele dedurizate cu permutit pot fi folosite pentru cazane de abur.

În ultimul timp, pentru dedurizarea apelor industriale se folosesc rășini sintetice, *schimbătoare de ioni*. Asemenea rășini pot fi *cationiți*, adică schimbătoare de cationi :

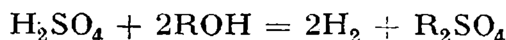


$$CaSO_4 + 2RH = H_2SO_4 + R_2Ca$$

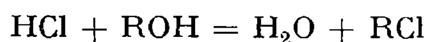


$$NaCl + RH = HCl + RNa$$

sau *anioniți*, adică schimbătoare de anioni :



$$H_2SO_4 + 2ROH = 2H_2 + R_2SO_4$$



$$HCl + ROH = H_2O + RCl$$

în care R reprezintă scheletul rășinii sintetice de care se leagă ionii (cationi sau anioni).

Pentru obținerea unei ape pure, complet demineralizate, apa se tratează mai întîi cu un cationit (H^+) ; aciditatea formată este apoi îndepărtată din apă prin tratarea acesteia cu un anionit (OH^-) conform reacțiilor de mai sus.

STRONȚIUL, Sr

Stronțiul este mai puțin răspîndit în natură decît celelalte metale alcalino-pămîntoase ; de multe ori însoțește calciul în carbonați. Mineralele principale de stronțiu sînt : *stronțianitul* (carbonat de stronțiu, $SrCO_3$) și *celestina* (sulfat de stronțiu, $SrSO_4$).

Stronțiul se poate obține similar calciului prin electroliza unei topituri de clorură de stronțiu și clorură de potasiu.

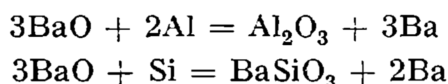
Este un metal de culoare argintie, destul de activ ; la aer se aprinde de la sine și arde cu flacără roșie. În contact cu apa dezvoltă hidrogen.

Oxidul de stronțiu, SrO, se obține prin descompunerea termică peste 1 100°C, a carbonatului sau azotatului de stronțiu sau prin deshidratarea hidroxidului de stronțiu la 700°C. Se dizolvă foarte ușor în apă cu dezvoltare de căldură, transformîndu-se în hidroxid de stronțiu, $Sr(OH)_2$. Acesta este o bază tare. Cu apă formează hidrați, ca de exemplu $Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$.

Sărurile de stronțiu sînt asemănătoare sărurilor de calciu. Astfel, carbonatul de stronțiu, $SrCO_3$, și sulfatul de stronțiu, $SrSO_4$, sînt insolubile în apă. Se întrebuințează la prepararea artificiilor și a amestecurilor pentru focuri bengale (colorează flacăra în roșu), mai ales azotatul de stronțiu $Sr(NO_3)_2$.

BARIUL, Ba

Bariul este răspîndit în natură în special sub formă de *baritină* (sulfat de bariu, $BaSO_4$) şi de *witerit* (carbonat de bariu, $BaCO_3$). Se obţine prin reducerea oxidului de bariu cu aluminiu sau siliciu, la 1200°C, în vid :



$$3BaO + 2Al = Al_2O_3 + 3Ba$$
$$3BaO + Si = BaSiO_3 + 2Ba$$

Bariul este un metal alb, moale ca plumbul şi foarte activ ; se oxidează repede la aer şi reacţionează uşor cu apa, cu degajare de hidrogen. Se combină cu multe elemente.

Bariul se întrebuinţează ca adaos la aliajul de plumb pentru lagăre.

Oxidul de bariu, BaO, se obţine prin calcinarea la 1 400°C a carbonatului de bariu :



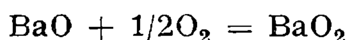
$$BaCO_3 \rightleftarrows BaO + CO_2$$

(în prezenţă de cărbune, pentru a reduce anhidrida carbonică formată şi a deplasa astfel echilibrul) sau prin descompunerea azotatului de bariu :



$$2Ba(NO_3)_2 = 2BaO + 4NO_2 + O_2$$

Este o pulbere albă, care se combină cu apa cu dezvoltare de căldură ($\Delta H = -17{,}3$ kcal/mol) şi formează hidroxidul de bariu. Încălzit în aer trece în peroxid de bariu :

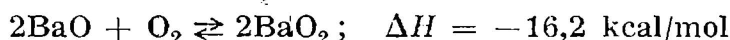


$$BaO + 1/2O_2 = BaO_2$$

Oxidul de bariu este folosit ca deshidratant pentru gaze, apoi în ceramică şi la rafinarea zahărului.

Hidroxidul de bariu, $Ba(OH)_2$, este o pulbere albă, solubilă în apă (la 20°C, solubilitatea este 38 g/100 g H_2O) ; solubilitatea lui creşte mult cu temperatura. Soluţia are reacţie puternic bazică. În laborator, soluţia saturată de hidroxid de bariu, numită şi *apa de barită*, este un reactiv curent, mai ales pentru bioxidul de carbon, cu care formează un precipitat alb de carbonat de bariu, $BaCO_3$. Din soluţia apoasă, hidroxidul de bariu cristalizează sub formă de hidrat, de exemplu $Ba(OH)_2 . 8H_2O$.

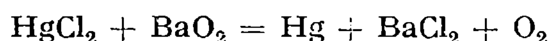
Peroxidul de bariu, BaO_2, se obţine prin trecerea unui curent de aer uscat, fără bioxid de carbon, la 500—600°C şi 2 at, peste oxid de bariu :



$$2BaO + O_2 \rightleftarrows 2BaO_2 ; \quad \Delta H = -16{,}2 \text{ kcal/mol}$$

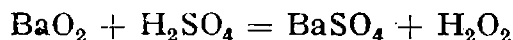
Reacţia este reversibilă.

Peroxidul de bariu este o pulbere albă, insolubilă în apă şi alcool. Poate fi oxidant şi reducător ; astfel, poate oxida sărurile feroase la săruri ferice, dar poate reduce unele săruri de metale grele pînă la metal :



$$HgCl_2 + BaO_2 = Hg + BaCl_2 + O_2$$

Fiind o sare a apei oxigenate, peroxidul de bariu este folosit pentru prepararea acesteia :



$$BaO_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + H_2O_2$$

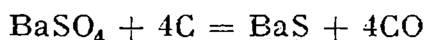
Se mai utilizează la înălbirea textilelor, paielor, uleiurilor, grăsimilor, ca decolorant în industria sticlăriei și ca dezinfectant. Amestecat cu pulbere de magneziu este folosit ca amorsă pentru aprinderea termitului în aluminotermie.

Clorura de bariu, $BaCl_2$, se obține prin tratarea carbonatului de bariu cu acid clorhidric:

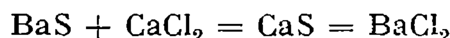


$$BaCO_3 + 2HCl = BaCl_2 + CO_2 + H_2O$$

Industrial, se prepară prin reducerea sulfatului de bariu cu cărbune, urmată de reacția între sulfura de bariu și clorura de calciu:



$$BaSO_4 + 4C = BaS + 4CO$$



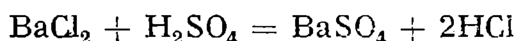
$$BaS + CaCl_2 = CaS = BaCl_2$$

Este o masă albă, ușor solubilă în apă. Din soluție cristalizează ca dihidrat, $BaCl_2.2H_2O$, în tablete rombice. Este foarte otrăvitoare (o cantitate de 0,1 g la 1 kg din greutatea corpului omului, introdusă în stomac, este mortală).

Clorura de bariu se întrebuințează la prepararea altor săruri de bariu, în special a sulfatului de bariu, ca otravă pentru șobolani etc.

Sulfatul de bariu, $BaSO_4$, se găsește în natură ca mineralul *baritină*, uneori în cristale rombice, alteori sub formă de agregate fibroase, granulare sau pămîntoase. Este materia primă pentru aproape toate combinațiile bariului.

Sulfatul de bariu pur se obține prin tratarea clorurii de bariu cu acid sulfuric:



$$BaCl_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + 2HCl$$

Întrucît sulfatul de bariu precipită ori de cîte ori sînt prezenți ioni Ba^{2+} și SO_4^{2-}, reacția de formare a $BaSO_4$ folosește la identificarea acestor ioni.

Sulfatul de bariu este o substanță cristalină, de culoare albă, insolubilă în apă (la 18°C, se dizolvă 0,22 mg $BaSO_4$ în 100 g apă).

Sulfatul de bariu este opac pentru razele X; de aceea se întrebuințează în medicină (la radioscopie). Nefiind solubil, nu este toxic.

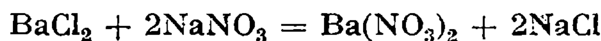
Din cauza stabilității lui față de aer și temperatură, sulfatul de bariu este folosit ca pigment alb în vopsitorie, ca material de umplutură pentru cauciuc și linoleum, la fabricarea unor calități de hîrtie etc. Avînd densitate mare, este întrebuințat la îngreunarea noroaielor de foraj la sonde petroliere.

Azotatul de bariu, $Ba(NO_3)_2$, se prepară prin tratarea carbonatului de bariu cu acid azotic:



$$BaCO_3 + 2HNO_3 = Ba(NO_3)_2 + CO_2 + H_2O$$

sau prin reacția de dublu schimb între clorură de bariu și azotat de sodiu:

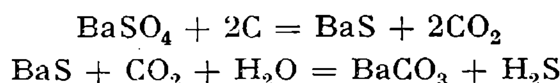


$$BaCl_2 + 2NaNO_3 = Ba(NO_3)_2 + 2NaCl$$

Este o substanță cristalină puțin solubilă în apă și insolubilă în alcool. Prin încălzire pierde oxigen trecînd în azotit și apoi în oxid de bariu. Este folosită în pirotehnie deoarece colorează flacăra în verde.

Carbonatul de bariu, $BaCO_3$, se găsește în natură ca mineralul *witerit*, cristalizat în sistemul rombic, izomorf cu aragonitul și stronțianitul.

În industrie se prepară prin reducerea sulfatului de bariu cu cărbune, la 600—800°C, și tratarea soluției apoase de sulfură de bariu cu bioxid de carbon :



$$BaSO_4 + 2C = BaS + 2CO_2$$
$$BaS + CO_2 + H_2O = BaCO_3 + H_2S$$

În apă este puțin solubil, soluția apoasă avînd reacție bazică datorită hidrolizei.

Carbonatul de bariu se descompune la temperatură cu mult mai ridicată decît carbonații de calciu și de stronțiu (peste 1 400°C). Este întrebuințat la fabricarea sticlelor greu fuzibile și a emailurilor pentru ceramică.

RADIUL, Ra

Radiul se găsește în mineralele de uraniu, cum este *pechblenda* (v. „Uraniul"), în care există într-o concentrație medie de 0,14 g Ra la tona de minereu. Extragerea lui este anevoioasă, întrucît necesită multe operații : acumularea radiului, împreună cu bariul, în reziduurile de pechblendă, sub formă de sulfați insolubili, trecerea acestora în carbonați și apoi cloruri, care după aceea sînt supuse unor cristalizări fracționate.

Radiul are aspectul și proprietățile metalelor alcalino-pămîntoase. Este un metal alb-strălucitor, care se topește la 700°C. Expus la aer se înnegrește din cauza formării unei nitruri. Descompune apa la rece dînd un hidroxid solubil; se combină direct cu multe elemente. Carbonatul și sulfatul de radiu sînt insolubili.

Sărurile volatile ale radiului colorează flacăra în carmin.

Spre deosebire de combinațiile metalelor alcalino-pămîntoase, combinațiile radiului sînt luminescente; ele emit o lumină albastră. Aceasta se datorește radiului și produselor lui de dezintegrare, în primul rînd, a heliului :



$$Ra \rightarrow Rn + He$$

Ca efecte chimice ale radioactivității trebuie menționate transformarea apei în apă oxigenată, transformarea oxigenului în ozon, a fosforului alb în fosfor roșu, înnegrirea hîrtiei fotografice, îngălbenirea cuarțului, colorarea în violet a ametistului incolor etc.

Radiul este folosit în industrie ca sursă de radiații α și γ; apoi în medicină, în cercetarea științifică, la prepararea altor radioelemente etc.

31

GRUPA I PRINCIPALĂ A SISTEMULUI PERIODIC

CARACTERIZAREA GRUPEI

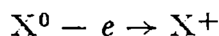
Grupa I principală a sistemului periodic cuprinde elementele *litiu*, Li, *sodiu*, Na, *potasiu*, K, *rubidiu*, Rb, şi *cesiu*, Cs, cum şi elementul radioactiv *franciu*, Fr. Ea se mai numeşte şi *grupa metalelor alcaline*, deoarece hidroxizii reprezentanţilor principali ai grupei sînt cunoscuţi sub numele de *alcalii*.

Atomii elementelor din această grupă conţin un singur electron pe învelişul electronic exterior:

↑
ns^1

de unde rezultă şi numărul de oxidare unu, caracteristic grupei. Stratul electronic anterior este format din opt electroni, s^2p^6 (cu excepţia litiului, la care este format din doi electroni, s^2), strat de gaz rar.

Ca urmare a aşezării lor în sistemul periodic, imediat după gazele rare, elementele din această grupă au tendinţă accentuată ca prin cedarea unicului lor electron exterior:



$$X^0 - e \rightarrow X^+$$

să dobîndească configuraţia electronică a acestora.

Energia de ionizare pentru acest electron este foarte mică, spre deosebire de energia ce ar trebui aplicată pentru a ioniza un al doilea electron[1]).

---

1) De exemplu, în cazul litiului, energia de ionizare pentru:



$$M \rightarrow M^+ + e$$

este 123,8 kcal/atom-gram, pe cînd energia de ionizare pentru:



$$M^+ \rightarrow M^{2+} + e$$

ar trebui să fie 1 736,86 kcal/atom-gram.

Aceasta se datorește faptului că la metalele alcaline sarcina nucleară din atom este oarecum ecranată de stratul electronic de gaz rar, astfel încît electronul exterior este numai slab legat. Legătura este cu atît mai slabă, cu cît numărul cuantic principal este mai mare. Așa se explică caracterul puternic electropozitiv al metalelor alcaline și accentuarea acestui caracter de la litiu la cesiu. Totodată se înțelege de ce la metalele alcaline razele atomice sînt foarte mari, spre deosebire de razele ionice (de exemplu, la litiu, raza atomică are 1,55Å, pe cînd raza ionică are 0,70 Å).

Metalele alcaline manifestă cea mai mare tendință de ionizare dintre toate elementele din sistemul periodic. (Numai halogenii manifestă o afinitate pentru electron așa de accentuată, însă pentru a forma anioni.)

Din cauza existenței unui electron necuplat în stratul electronic exterior, elementele grupei I principale ar trebui în principiu să formeze și covalențe. Se cunosc unele combinații organice ale metalelor alcaline (de exemplu alchilii de metale alcaline), unde acestea sînt legate covalent. În general, însă, tendința de a ceda electronul exterior este predominantă față de tendința de a-și mări numărul de electroni exteriori.

Tabela 41

Caracteristicile elementelor din grupa I principală a sistemului periodic

Caracteristici	Litiu Li	Sodiu Na	Potasiu K	Rubidiu Rb	Cesiu Cs	Franciu Fr
Numărul atomic	3	11	19	37	55	87
Configurația electronică exterioară	$2s^1$	$3s^1$	$4s^1$	$5s^1$	$6s^1$	$7s^1$
Masa atomică	6,939	22,989	39,102	85,47	132,90	[223]
Densitatea (s), g/cm^3	0,53	0,97	0,86	1,53	1,90	—
Punctul de topire, °C	108,5	97,8	63,7	38,9	28,7	—
Punctul de fierbere, °C	1 330	892	760	688	690	[27]
Potențial de ionizare, eV	5,39	5,14	5,34	4,18	3,89	—
Electronegativitatea (Pauling)	1,0	0,9	0,8	0,8	0,7	0,7
Raza de covalență, Å	1,34	1,54	1,96	2,06	2,18	—
Raza ionică (pt. X^+), Å	0,70	1,00	1,33	1,52	1,70	1,90

Observație. Energiile de ionizare pot fi exprimate și în kcal/mol, valorile respective obținîndu-se prin înmulțirea valorilor potențialului de ionizare exprimat în eV, cu factorul de conversie : 23,053.

Proprietățile fizice ale metalelor alcaline sînt arătate în tabela 41.

Se observă că la metalele alcaline, variația proprietăților este în strictă concordanță cu prevederile pe baza configurației electronice și ale sarcinilor nucleare ale atomilor componenți. Astfel, pe măsura așezării electronilor pe nivele de energie din ce în ce mai înalte se observă creșterea dimensiunii atomice cu creșterea numărului atomic. Aceasta se reflectă în valorile volumelor și razelor atomice și deci și în razele ionilor în cristale.

Toate aceste metale sînt moi, astfel încît se pot tăia cu cuțitul; suprafața lor în tăietură proaspătă are luciu argintiu (afară de cesiu, care este galben ca aurul). Se remarcă densitatea mică și punctele de topire și de fierbere foarte scăzute.

Metalele alcaline în stare de vapori sînt monoatomice. Cercetări recente au stabilit însă că, mai ales la metalele alcaline ușoare, se produce și o asociație de atomi cu formare de molecule biatomice. De exemplu, la vaporii de sodiu, proporția de molecule asociate este de circa 17%, iar la litiu chiar 28%.

Vaporii metalelor alcaline sînt colorați; cei de sodiu în purpuriu, cei de potasiu în albastru-verzui, cei de rubidiu în verde-albăstrui etc. Colorații similare au și soluțiile coloidale obținute prin dispersia electrică a metalelor într-un dizolvant organic, ca de exemplu eter etilic.

Un metal alcalin sau o sare a lui mai volatilă, introdusă într-o flacără, o colorează caracteristic, și anume: litiul în roșu-carmin, sodiul în galben, potasiul în violet, rubidiul în roșu închis și cesiul în albastru. Dacă flacăra se cercetează cu un spectroscop, se observă linii a căror poziție este caracteristică fiecărui metal alcalin.

Studii cu spectrograful de masă au arătat că sodiul și cesiul sînt elemente unitare, pe cînd celelalte sînt formate din mai mulți izotopi. Dintre cei trei izotopi ai potasiului cu masele atomice 39, 40 și 41, care se găsesc în proporțiile 93,260 : 0,0119 : 6,729, izotopul ^{40}K este radioactiv (cu perioadă de înjumătățire $1,18 \cdot 10^{9}$ ani); prin dezintegrarea radioactivă a potasiului rezultă argon, ^{40}Ar).

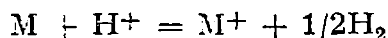
Rubidiul are de asemenea un izotop radioactiv, și anume ^{87}Rb, care se găsește amestecat cu ^{85}Rb, în proporție de 27,85%. Timpul lui de înjumătățire este $4,6 \cdot 10^{10}$ ani. Prin emisie de particule β, izotopul ^{87}Rb trece în izotopul stabil de stronțiu, ^{87}Sr.

De la franciu se cunosc opt izotopi, toți instabili.

Metalele alcaline sînt foarte reactive din punct de vedere chimic, din care cauză nu se găsesc libere în natură.

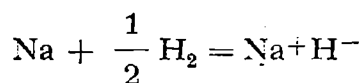
Litiul, primul element din grupă, în comportarea lui se aseamănă mai mult cu metalele alcalino-pămîntoase decît cu omologii lui din grupă. Și sodiul, al doilea element din grupă, prezintă o comportare mai deosebită față de celelalte elemente din grupă, însă nu atît de evidentă ca în cazul litiului. La al treilea element al grupei, potasiul, începe să se manifeste accentuat caracterul grupei. Grupa I principală este un exemplu pentru regula valabilă pentru tot sistemul periodic, și anume că abia la al doilea sau al treilea element din grupa principală se manifestă pregnant caracterul grupei; primul element din grupă, prin comportarea lui, se apropie deseori de elementele grupei principale care urmează în sistem, iar al doilea element din grupă are uneori proprietăți comune cu grupa secundară respectivă.

Elementele grupei I principale avînd potențiale de ionizare foarte mici, sînt așezate la începutul seriei tensiunilor electrochimice. Ele reacționează cu deosebită ușurință cu ionii de hidrogen, în sensul că aceștia pot scoate electronul din atomul metalului alcalin:



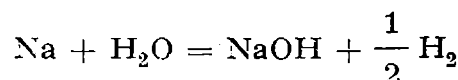
$$M + H^{+} = M^{+} + 1/2H_2$$

Dacă se trece hidrogen peste un metal alcalin ușor încălzit, rezultă o hidrură (în care hidrogenul este componentul electronegativ):

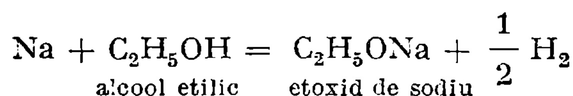


$$Na + \frac{1}{2} H_2 = Na^+H^-$$

Metalele alcaline descompun energic apa sau alcoolul, cu eliberare de hidrogen:



$$Na + H_2O = NaOH + \frac{1}{2} H_2$$



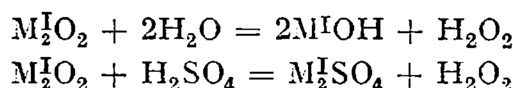
$$\underset{\text{alcool etilic}}{Na + C_2H_5OH} = \underset{\text{etoxid de sodiu}}{C_2H_5ONa} + \frac{1}{2} H_2$$

Reactivitatea crește o dată cu creșterea masei atomice a elementului. Astfel, pe cînd sodiul reacționează cu apa atît de energic, încît căldura de reacție dezvoltată topește metalul, fără însă să se producă aprinderea hidrogenului, la potasiu reacția este atît de violentă încît hidrogenul dezvoltat se aprinde.

Ținute în aer umed, metalele alcaline se acoperă cu o crustă de hidroxid, din care cauză se păstrează sub petrol.

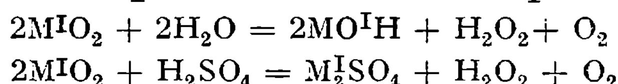
Prin ușoară încălzire în aer (sau oxigen) metalele alcaline se aprind și ard formînd *peroxizi*, $M_2^IO_2$ (de exemplu Na_2O_2) și *hiperoxizi*, M^IO_2 (de exemplu KO_2, RbO_2), afară de litiu, care formează un oxid normal, Li_2O. Oxizii normali ai metalelor alcaline, cu excepția oxidului de litiu, se obțin numai indirect; sînt substanțe solide, culoarea lor variind de la alb (Li_2O) la portocaliu (Cs_2O).

Peroxizii, prin tratare cu apă sau cu acizi se descompun cu formare de apă oxigenată:



$$M_2^IO_2 + 2H_2O = 2M^IOH + H_2O_2$$
$$M_2^IO_2 + H_2SO_4 = M_2^ISO_4 + H_2O_2$$

pe cînd hiperoxizii se descompun cu formare de apă oxigenată și oxigen:



$$2M^IO_2 + 2H_2O = 2MO^IH + H_2O_2 + O_2$$
$$2M^IO_2 + H_2SO_4 = M_2^ISO_4 + H_2O_2 + O_2$$

Hidroxizii metalelor alcaline sînt substanțe incolore, foarte solubile în apă, dizolvarea fiind însoțită de o puternică degajare de căldură. Ele sînt baze tari; caracterul bazic crește de la hidroxidul de litiu la hidroxidul de cesiu (care este cea mai tare bază). În stare topită, hidroxizii alcalini atacă sticla și porțelanul, chiar platina.

Metalele alcaline reacționează cu halogenii formînd săruri tipice. Și aici se observă intensificarea energiei de combinare o dată cu creșterea masei atomice a metalului alcalin. De exemplu, sodiul reacționează liniștit cu bromul, pe cînd potasiul, în contact cu bromul, produce explozie.

Sărurile metalelor alcaline sînt incolore și aproape toate ușor solubile în apă (doar sărurile de litiu sînt mai greu solubile). Ele cristalizează din soluție, de multe ori sub formă de hidrați cristalini. Sărurile metalelor alcaline cu acizi slabi în soluție au reacție puternic bazică (din cauza hidrolizei).

LITIUL, Li

Litiul se găseşte foarte puţin răspîndit în natură. În cantităţi mici însoţeşte potasiul şi sodiul în unele roci, cum sînt *trifilinul*, un fosfat de litiu-sodiu-fier-mangan (Li, Na)(Fe, Mn)PO_4, *spodumenul*, un silicat de litiu şi aluminiu, $LiAl[Si_2O_6]$, cum şi unele izvoare de ape minerale. De asemenea se găseşte şi în cîteva plante, ca de exemplu în tutun.

Litiul se obţine prin electroliza clorurii de litiu topite, căreia i se adaugă şi clorură de potasiu ca fondant.

Este un metal moale şi atît de uşor, încît pluteşte şi pe petrol; are cea mai mică densitate dintre metale (0,534).

Litiul descompune apa; în aer se aprinde formînd oxidul de litiu, Li_2O. Încălzit în atmosferă de hidrogen formează hidrura de litiu, LiH, care este cea mai stabilă dintre hidrurile metalelor alcaline. Litiul este singurul metal alcalin care se combină direct cu azotul la rece formînd nitrura, Li_3N; de asemenea se combină direct cu carbonul, formînd carbura, LiC_2. Cu siliciul se combină la cald şi rezultă siliciura, Li_6Si_2.

Litiul este folosit pentru aliaje de lagăre (împreună cu sodiul şi calciul); *skleronul* este un aliaj de aluminiu cu zinc şi cupru, cum şi cu cantităţi mici de fier, siliciu şi litiu, care are proprietăţi similare duraluminiului. De asemenea se mai foloseşte ca dezoxidant pentru cupru. În ultimul timp, litiul se întrebuinţează pentru prepararea tritiului, ^3H.

Sărurile litiului se deosebesc în oarecare măsură de sărurile celorlalte metale alcaline; sînt mai greu solubile în apă şi foarte solubile în dizolvanţi neapoşi în care, de asemenea, sînt disociate în ioni.

Ionii de litiu manifestă o mare tendinţă de hidratare şi, de aceea, sărurile cristalizează sub formă de hidraţi.

Dintre sărurile de litiu, mai importante sînt carbonatul, din care se prepară de obicei şi alte săruri, apoi clorura, sulfatul etc.

Litiul formează şi un număr considerabil de compuşi organici, cum sînt compuşii de alchil-litiu, ca de exemplu metil-litiu, etil-litiu etc. Aceştia, în privinţa proprietăţilor lor se aseamănă cu compuşii de magneziu corespunzători şi de aceea sînt folosiţi în sinteze organice. Se cunosc şi săruri ale acizilor organici ale litiului, ca de exemplu citratul sau salicilatul, care sînt folosite ca medicamente.

SODIUL, Na

Răspîndire în natură. Din cauza ractivităţii lui accentuate, sodiul nu se găseşte în stare liberă în natură. În stare combinată este însă foarte răspîndit, mai ales sub formă de *feldspaţi*, ca de exemplu *oligoclazul*, $Na[AlSi_3O_8]$.

Cantităţi enorme de sodiu există sub formă de clorură de sodiu atît în apa mărilor, cît şi în pămînt, unde formează zăcămintele de *sare gemă*.

Unul din cele mai bogate zăcăminte de sare gemă din lume se găsește la Wieliczka (Galiția). Țara noastră are imense zăcăminte de clorură de sodiu la : Slănic, Tg. Ocna, Praid, Ocna Mureșului, Sovata, Ocnele Mari etc. ; alături de țiței și gazele naturale, sarea constituie una din marile bogății ale țării, ceea ce a permis dezvoltarea unei puternice industrii chimice bazate pe clorură de sodiu.

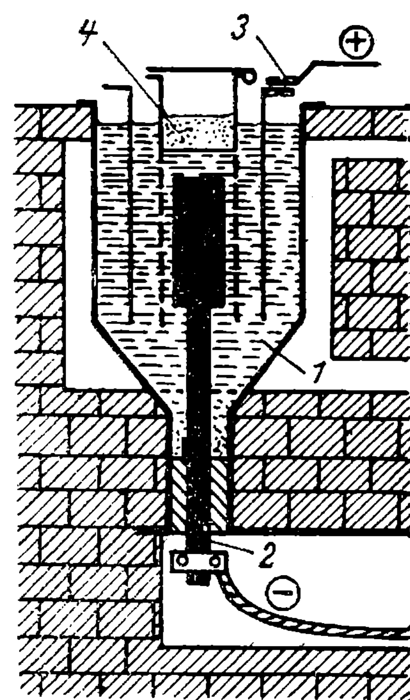


Fig. 197. Celulă pentru electroliza hidroxidului de sodiu topit :
1 — celulă ; 2 — catod ; 3 — anod ; 4 — cilindru despărțitor.

Alte combinații de sodiu existente în natură sînt *salpetrul de Chili* (azotatul de sodiu, $NaNO_3$), sulfatul de sodiu, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ etc.

Preparare. Sodiul se prepară prin electroliza topiturii de hidroxid sau de clorură de sodiu.

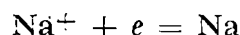
Pentru electroliza hidroxidului se folosește un vas de oțel cu fund conic (fig. 197) în care este introdusă o bară de oțel drept catod ; anodul este format dintr-un cilindru de oțel, care înconjură catodul. Între electrozi există un alt cilindru de oțel, prevăzut la partea inferioară cu o sită, care desparte spațiul anodic de cel catodic.

Celula este încăzită la 330°C, cînd hidroxidul de sodiu se topește. Prin trecerea curentului electric prin topitură, ionii de sodiu rezultați :



$$NaOH \rightleftarrows Na^+ + OH^-$$

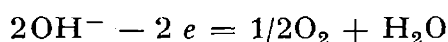
migrează spre catod, unde se descarcă :



$$Na^+ + e = Na$$

Astfel, la catod se adună sodiul metalic, care se ridică la suprafață, de unde poate fi cules.

Ca urmare a descărcării ionilor OH^-, la anod se dezvoltă oxigen și apă (sub formă de vapori) :



$$2OH^- - 2e = 1/2O_2 + H_2O$$

Deși procesul de fabricație a sodiului metalic din hidroxid de sodiu este mai simplu din cauza punctului de topire scăzut al hidroxidului, se preferă obținerea lui din clorură de sodiu (materie primă ieftină). Ca fondant se adaugă clorură de calciu. Amestecul de clorură de sodiu și clorură de calciu este încălzit într-o celulă electrolitică la circa 600°C. Sodiul metalic depus la catod trece printr-o conductă și curge într-un colector (fig. 198).

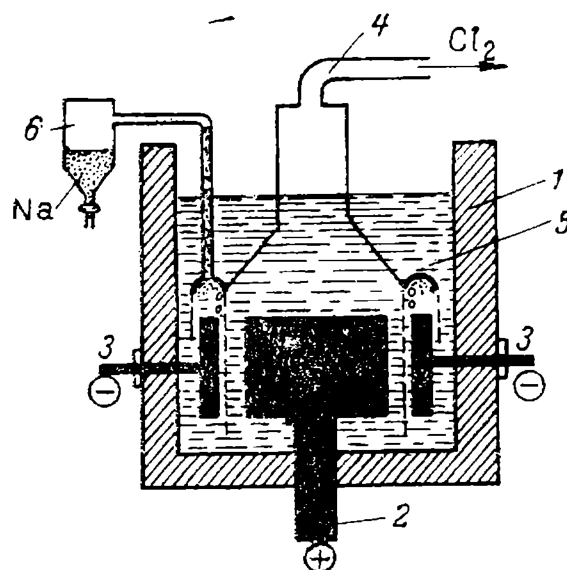


Fig. 198. Celulă pentru electroliza clorurii de sodiu topită :
1 — celulă ; 2 — anod de grafit ; 3 — catozi de oțel ; 4 — dispozitiv pentru colectarea clorului ; 5 — clorură de sodiu topită ; 6 — colector de sodiu metalic.

Clorul rezultat concomitent este captat la anod cu un dispozitiv special. Topitura de cloruri are la suprafață un strat solid de sare care o apără de oxidarea aerului și de pierderi de căldură.

Proprietăți. Sodiul este un metal moale mai ușor decît apa și cu bună conductibilitate electrică. În tăietură proaspătă are luciu puternic, care însă dispare imediat la aer, deoarece sodiul se oxidează ușor. Încălzit în aer se aprinde și arde cu flacără galbenă; rezultă peroxid de sodiu, Na_2O_2 (amestecat cu oxid de sodiu, Na_2O).

Sodiul se combină energic cu clorul formînd clorura de sodiu, NaCl. De asemenea se combină cu bromul, iodul, sulful etc. Cu mercurul formează amalgamul de sodiu.

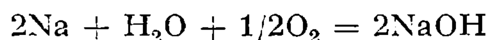
Sodiul înlocuiește hidrogenul și metalele în combinațiile lor. Se reamintește reacția violentă care are loc între sodiu și apă:



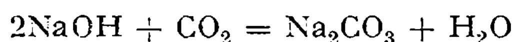
$$Na + H_2O = NaOH + 1/2H_2$$

Cu alcool metilic sau alcool etilic formează un alcoxid (metoxidul, respectiv etoxidul) de sodiu.

La aer, în prezența umidității și a bioxidului de carbon din atmosferă, sodiul trece în carbonat de sodiu:



$$2Na + H_2O + 1/2O_2 = 2NaOH$$



$$2NaOH + CO_2 = Na_2CO_3 + H_2O$$

Din cauza reactivității lui față de oxigen și apă, sodiul se păstrează sub petrol sau ulei de parafină (pentru a nu fi în contact cu aerul umed).

Dacă se trece un curent de amoniac peste sodiu topit rezultă amidura de sodiu:



$$Na + NH_3 = NaNH_2 + 1/2H_2$$

o combinație ionică în care sodiul este componentul electropozitiv, $Na^+[NH_2]^-$

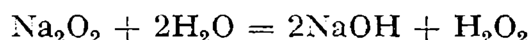
Întrebuințări. Sodiul are întrebuințări din ce în ce mai numeroase. Astfel, folosește ca materie primă pentru fabricarea peroxidului de sodiu, a amidurii de sodiu, a cianurii de sodiu, ca reducător în multe reacții organice, în sinteze organice, la fabricarea tetraetil plumbului, $Pb(C_2H_5)_4$, în lămpi electrice speciale cu vapori de sodiu, în compoziția unor aliaje de plumb (aliaje antifricțiune) etc.

COMBINAȚIILE SODIULUI

COMBINAȚIILE SODIULUI CU OXIGENUL

Sodiul formează cu oxigenul două combinații: oxidul obișnuit, Na_2O, și peroxidul de sodiu, Na_2O_2, produsul de ardere directă a sodiului în curent de oxigen.

Peroxidul de sodiu, Na_2O_2 este o pulbere de culoare galbenă deschisă, care în contact cu substanțele oxidabile — cum sînt cărbunii, paiele, rumegușul de lemn — reacționează cu violență (aprinderea este însoțită de explozie). Sulful se aprinde în contact cu peroxidul de sodiu. Peroxidul de sodiu reacționează cu apa, cu dezvoltare de căldură, formînd un hidrat $Na_2O_2 \cdot 8H_2O$; în soluție diluată rezultă hidroxid de sodiu și apă oxigenată:



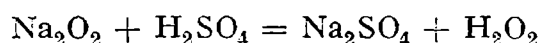
$$Na_2O_2 + 2H_2O = 2NaOH + H_2O_2$$

spre deosebire de oxidul de sodiu, care cu apa formează numai hidroxid de sodiu:



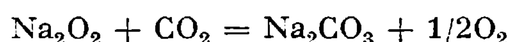
$$Na_2O + H_2O = 2NaOH$$

Peroxidul de sodiu, ca sare a apei oxigenate, cînd este tratat cu un acid se descompune cu formare de apă oxigenată:



$$Na_2O_2 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2O_2$$

Cu bioxidul de carbon formează carbonat de sodiu și oxigen:



$$Na_2O_2 + CO_2 = Na_2CO_3 + 1/2O_2$$

Pe aceste reacții se bazează folosirea peroxidului de sodiu pentru împrospătarea aerului în încăperi închise, de exemplu în submarine și la măștile scafandrilor. Peroxidul de sodiu se mai folosește ca dezinfectant, germicid, antiseptic, decolorant (pentru textile, uleiuri și altele), la prepararea săpunurilor medicinale, ca reactiv de laborator etc.

Hidroxidul de sodiu, NaOH, se poate obține direct din reacția între sodiu și apă. *Industrial*, se prepară prin diferite procedee dintre care cel mai răspîndit este *electroliza unei soluții de clorură de sodiu*. La anod se dezvoltă clor, iar la catod se dezvoltă hidrogen, concomitent cu formarea de hidroxid alcalin (v. „Noțiuni de Electrochimie").

Procesul se poate urmări folosind un vas cu soluție de clorură de sodiu în care se introduc capetele a două sîrme legate la o sursă de curent electric continuu. Dacă în soluție se adaugă cîteva picături de soluție de fenolftaleină (indicator), se observă cum împrejurul sîrmei legate de polul negativ soluția se înroșește, dovedind prezența hidroxidului alcalin.

Este important ca hidroxidul de sodiu din jurul catodului să nu ajungă în contact cu clorul dezvoltat la anod, deoarece aceste substanțe pot reacționa între ele; în acest caz se formează hipoclorit de sodiu, NaClO:



$$Cl_2 + 2NaOH = NaCl + NaClO + H_2O$$

sau, la temperaturi mai înalte, clorat de sodiu, $NaClO_3$:



$$3NaClO = NaClO_3 + NaCl$$

și chiar perclorat de sodiu, $NaClO_4$:



$$4NaClO_3 = 3NaClO_4 + NaCl$$

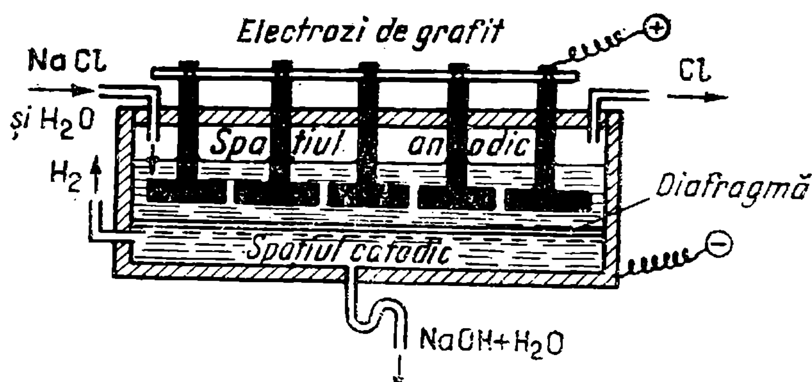


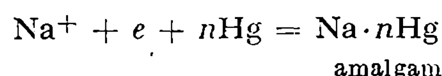
Fig. 199. Celulă cu diafragmă orizontală pentru electroliza clorurii de sodiu.

De aceea trebuie să se realizeze o separare a produselor colectate la catod, de cele colectate la anod.

La *procedeul cu diafragmă*, celula electrolitică are în interior un perete poros, — o diafragmă (de obicei o țesătură de azbest) —, care desparte spațiul anodic de spațiul catodic, împiedicînd amestecarea soluției de hidroxid de sodiu cu clor, dar cu o foarte mică rezistență pentru trecerea curentului electric. Diafragmele pot fi așezate orizontal sau vertical (fig. 199).

Vasul de oțel formează catodul. Prin capacul celulei străbat mai mulți electrozi de grafit; ei formează anodul. Clorul rezultat prin electroliză este aspirat prin conducta prevăzută în capacul celulei și deci nu poate trece în soluția de hidroxid de sodiu care se formează sub diafragmă.

Procedeul cu catod de mercur se deosebește de procedeul cu diafragmă prin faptul că drept catod se folosește mercur. În acest caz, ionii Na^+ se descarcă pe mercur (deoarece față de mercur, tensiunea de descărcare a ionilor Na^+ este mai mică decît aceea a ionilor H^+); concomitent se formează și clorul, care este aspirat. Sodiul separat formează cu mercurul amalgamul de sodiu (în celula electrolitică):



$$Na^+ + e + nHg = \underset{\text{amalgam}}{Na \cdot nHg}$$

care în contact cu apa, se descompune cu formare de hidroxid de sodiu, hidrogen și mercur (în dezamalgator sau pilă):



$$Na \cdot nHg + H_2O = NaOH + 1/2H_2 + nHg$$

Hidrogenul este aspirat, iar mercurul reintră în circuitul fabricației.

În fig. 200 se arată schema tipului de celulă electrolitică utilizată și la noi în țară.

Hidroxidul de sodiu obținut prin acest procedeu este mult mai pur și nu mai conține clorură de sodiu (ca la procedeul cu diafragmă).

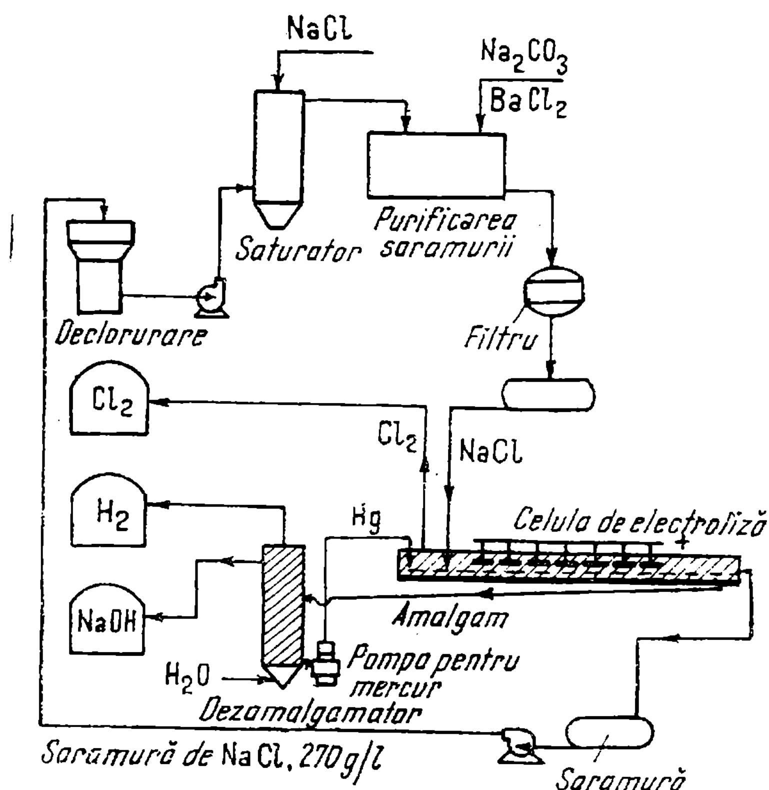
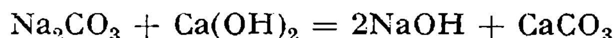


Fig. 200. Schema electrolizei clorurii de sodiu cu catod de mercur.

Hidroxidul de sodiu se mai obţine prin tratarea unei soluţii de carbonat de sodiu cu hidroxid de calciu:

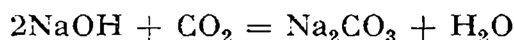


$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 = 2NaOH + CaCO_3$$

Deoarece în acest proces soluţia slab alcalină a carbonatului de sodiu devine puternic caustică din cauza formării hidroxidului de sodiu, reacţia se numeşte *caustificarea sodei*. Reacţia de caustificare este favorizată de temperatură înaltă şi de agitare energică.

Hidroxidul de sodiu este o masă cristalină albă, opacă şi foarte higroscopică. Se topeşte la 328°C. Este foarte solubil în apă, solubilitatea crescînd cu temperatura (la 20°C, în 100 g apă se dizolvă 109 g NaOH, iar la 100°C, se dizolvă 342 g NaOH). Dizolvarea în apă este însoţită de dezvoltare de căldură din cauza formării unor hidraţi (căldura de dizolvare este de circa 10 kcal/mol). Hidroxidul de sodiu este solubil şi în alcool metilic sau alcool etilic.

Ţinut la aer, hidroxidul de sodiu formează cu bioxidul de carbon din aer carbonat de sodiu, adică se *carbonatează*:



$$2NaOH + CO_2 = Na_2CO_3 + H_2O$$

Hidroxidul de sodiu atacă puternic pielea şi carnea, de unde numele de *sodă caustică*. El are toate proprietăţile unei baze tari. În stare topită atacă sticla; chiar platina este atacată în contact cu oxigenul din aer.

Hidroxidul de sodiu se întrebuinţează în industria săpunurilor (la saponificarea grăsimilor), în industria ţiţeiului (pentru neutralizarea acidului sulfuric folosit la rafinarea produselor petroliere), în industria textilă (la mercerizarea bumbacului şi la fabricarea fibrelor sintetice de viscoză), în industria coloranţilor (la fabricarea alizarinei, a indigoului etc.), apoi la fabricarea hipocloritului de sodiu, a fosfatului trisodic, în industria ceramică (pentru prepararea unor glazuri) etc.

SĂRURILE SODIULUI

Sărurile de sodiu se obţin de obicei din clorura de sodiu, aceasta fiind cea mai răspîndiră combinaţie a sodiului.

Dintre sărurile de sodiu, în afară de clorura de sodiu, mai importante sînt: carbonatul, sulfatul, sulfura, azotatul, fosfatul şi silicatul.

Clorura de sodiu, NaCl, numită şi *sare de bucătărie*, este una dintre substanţele cele mai răspîndite din natură. Numai în apa mării există 2,6—2,9% sare; izvoarele de ape sărate cum şi lacurile sărate conţin şi ele cantităţi apreciabile de clorură de sodiu.

Zăcămintele de sare gemă, rămase după evaporarea mărilor sau a lacurilor care au existat în epoci geologice vechi, conţin clorură de sodiu în amestec cu alte săruri uşor solubile, de exemplu clorură de potasiu, KCl, sau clorură de magneziu, $MgCl_2$, sau cu săruri greu solubile, cum este sulfatul de calciu, $CaSO_4 . 2H_2O$ (ghipsul), uneori chiar cu argile bitu-

minoase, toate acestea însă în cantități mici. Extragerea sării din mine (saline) se face în galerii sau, uneori, sub formă de saramură.

Apele sărate (saramurile), fie provenite din saline, fie din izvoare de suprafață, sînt supuse concentrării; din ele cristalizează sarea brută. Uneori, apele sărate sînt folosite direct la obținerea clorului și hidroxidului de sodiu (prin electroliză).

În țările bogate în lacuri sărate sau cu ieșire la mare, clorura de sodiu se extrage din saline marine, care sînt bazine așezate la malul mării. În ele se lasă, primăvara, să intre apa mării, care, la căldura solară din timpul verii și la acțiunea vîntului, se evaporă. Cînd soluția s-a concentrat, se pompează în alte bazine, unde este lăsată să cristalizeze. (Din apele mame se mai extrag sulfatul de magneziu, clorura de potasiu, apoi bromuri, carbonați, etc.)

În regiunile cu temperatură scăzută, separarea clorurii de sodiu din bazine se face prin înghețare.

Clorura de sodiu destinată consumului alimentar poate fi purificată în mod special prin tratare, în soluție, cu clorură de calciu (pentru îndepărtarea sulfaților) și cu lapte de var (pentru îndepărtarea magneziului și a impurităților organice), după care urmează concentrarea prin evaporare.

Clorura de sodiu cristalizează în cuburi incolore, regulate. Uneori poate conține incluse apă, metan și alte gaze. Dacă se încălzesc cristale de sare, se aud pocnituri provocate de soluția mamă aflată în cristal, care, evaporîndu-se, crapă cristalul. Se spune că sarea *decrepită*.

Clorura de sodiu existentă în zăcăminte are uneori o colorație albastră care a fost atribuită prezenței sodiului metalic dizolvat în stare coloidală în sare. Cercetări recente au dovedit, însă, că această colorație albastră este datorită existenței unor electroni liberi care ocupă locurile rămase neocupate de ioni de halogeni în rețeaua cristalină. Dovadă este că iradiind clorură de sodiu (cu radiații β, radiații γ, raze X) se obține aceași colorație albastră ca cea întîlnită la sarea gemă.

În stare pură, clorura de sodiu nu este higroscopică (umiditatea observată uneori la clorura de sodiu este datorită prezenței clorurii de magneziu).

Solubilitatea sării în apă este în general de 33% și variază puțin cu temperatura.

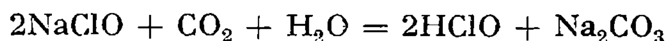
Întrebuințările clorurii de sodiu sînt numeroase; ea se utilizează în alimentație, la prepararea clorului și a hidroxidului de sodiu (prin electroliza soluției) și a sodiului metalic (prin electroliza topiturii), la prepararea acidului clorhidric și a sulfatului de sodiu (prin reacția cu acid sulfuric), la prepararea hipocloriților și cloriților (prin electroliză în celule fără diafragmă, unde clorul se amestecă cu hidroxidul de sodiu), în unele procese metalurgice pentru „prăjire clorurantă", pentru prepararea apelor minerale artificiale (aproape toate apele minerale conțin o cantitate de clorură de sodiu), pentru prepararea unor glazuri ceramice, în tăbăcărie (clorura de sodiu avînd acțiune deshidratantă și slab sterilizantă, împiedică dezvoltarea bacteriilor), în amestecuri frigorifice, pentru topirea gheții și zăpezii etc.

Soluția 0,86% de clorură de sodiu pură este folosită în medicină ca ser fiziologic, izotonic cu serul sîngelui.

Hipocloritul de sodiu, $NaClO$, se formează prin acțiunea clorului asupra unei soluții de hidroxid de sodiu la temperaturi pînă la 30°C (deoarece altfel se formează clorat de sodiu și clorură de sodiu).

Industrial, hipocloritul de sodiu se prepară prin electroliza unei soluții de clorură de sodiu în celule electrolitice fără diafragmă, în care se produce reacția între clorul și hidroxidul de sodiu rezultați prin electroliză.

Hipocloritul de sodiu are un miros neplăcut de clor și este solubil în apă. El este nestabil la aer; cele mai mici urme de bioxid de carbon pun acidul hipoclòros în libertate:



$$2NaClO + CO_2 + H_2O = 2HClO + Na_2CO_3$$

Această comportare explică puterea decolorantă și dezinfectantă a tututor hipocloriților. Avantajul pe care îl prezintă hipocloriții față de clor este manipularea lor mai ușoară; de aceea, întrebuințarea lor este foarte răspîndită în numeroase industrii. Astfel, se folosesc ca decoloranți în industria hîrtiei, la prepararea indigoului, a substanțelor intermediare pentru fabricarea coloranților, a acidului antranilic, ca decolorant în industria textilă, ca dezinfectant în medicină etc.

Azotatul de sodiu, $NaNO_3$, numit și *salpetru de Chili* (deoarece formează zăcăminte din care cele mai bogate se găsesc în Chili), este o sare cristalizată în romboedre, incoloră, foarte solubilă în apă; dizolvarea este însoțită de o puternică coborîre de temperatură. Solubilitatea crește puternic cu temperatura. Prin încălzire la 380°C începe să se descompună în azotit de sodiu și oxigen. De aceea, azotatul de sodiu se întrebuințează uneori ca oxidant. În țările bogate în zăcăminte de azotat de sodiu, acesta folosește la prepararea acidului azotic. În cantități mari este utilizat singur, dar mai ales amestecat cu alte substanțe, ca îngrășămînt agricol. Se mai întrebuințează în industria explozivilor și în metalurgie.

Carbonatul de sodiu, Na_2CO_3, cunoscut și sub numele de *sodă*, se găsește uneori în natură dizolvat în apa lacurilor, de unde poate fi extras prin evaporări (amestecat cu carbonat acid de sodiu). Și în cenușa multor plante marine se găsește carbonat de sodiu.

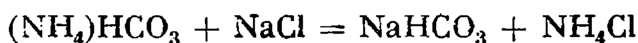
Industrial, carbonatul de sodiu se obține de obicei din clorură de sodiu sau sulfat de sodiu.

După *procedeul cu amoniac* sau *procedeul Solvay*, se introduce un curent de amoniac și un curent de bioxid de carbon într-o soluție de clorură de sodiu. Carbonatul acid de amoniu format în soluție:



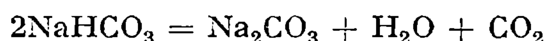
$$NH_3 + CO_2 + H_2O = (NH_4)HCO_3$$

reacționează apoi cu clorura de sodiu; rezultă carbonat acid de sodiu și clorură de amoniu:



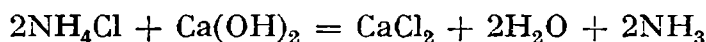
$$(NH_4)HCO_3 + NaCl = NaHCO_3 + NH_4Cl$$

Carbonatul acid de sodiu fiind puțin solubil, se separă de clorura de amoniu, care este foarte solubilă; după aceea se încălzește pentru a fi trecut în carbonat neutru de sodiu, anhidru:



$$2NaHCO_3 = Na_2CO_3 + H_2O + CO_2$$

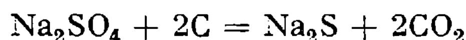
Bioxidul de carbon rezultat prin descompunere este folosit din nou în fabricație. Tot așa, amoniacul necesar se recuperează încălzind clorura de amoniu cu lapte de var:



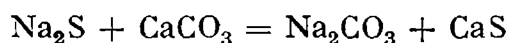
$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 = CaCl_2 + 2H_2O + 2NH_3$$

Oxidul de calciu, ca și bioxidul de carbon, se obține prin calcinarea carbonatului de calciu.

După *procedeul uscat* sau *procedeul Leblanc*, sulfatul de sodiu se încălzește în cuptoare la 1 000°C, împreună cu carbonat de calciu și cărbune; au loc următoarele reacții:



$$Na_2SO_4 + 2C = Na_2S + 2CO_2$$



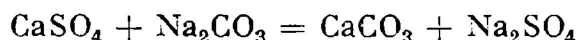
$$Na_2S + CaCO_3 = Na_2CO_3 + CaS$$

Carbonatul de sodiu se separă de sulfura de calciu prin tratare cu apă (în care carbonatul de sodiu se dizolvă pe cînd sulfura de calciu este insolubilă).

Procedeul este însă astăzi înlocuit cu procedeul cu amoniac, din considerente economice.

Carbonatul de sodiu este o substanță cristalizată în sistemul monoclinic, ușor solubilă în apă; în soluție apoasă are caracter alcalin din cauza hidrolizei. Din soluție cristalizează cu 10 molecule de apă (*sodă cristalizată*). Prin încălzire pierde apa de cristalizare și se transformă într-o pulbere albă (*sodă calcinată*).

Carbonatul de sodiu reacționează cu sărurile de calciu din soluții, trecînd în carbonat de calciu:



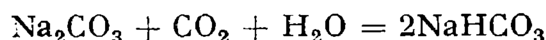
$$CaSO_4 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + Na_2SO_4$$

care, fiind insolubil, se separă din soluție. Pe proprietatea de a forma cu săruri de calciu, carbonatul de calciu insolubil, se bazează întrebuințarea carbonatului de sodiu la dedurizarea apelor.

Carbonatul de sodiu este întrebuințat, atît sub formă cristalizată, cît și calcinat. În industria chimică se folosește, mai ales, ca materie primă pentru fabricarea altor combinații de sodiu, cum sînt soda caustică, silicatul de sodiu, boraxul etc. Mari cantități de carbonat de sodiu sînt folosite la fabricarea săpunurilor, în industria sticlei, a smalțurilor ceramice, în industria hîrtiei, în industria textilă (atît pentru spălat, cît și în vopsitorie), cum și în gospodării (la spălatul rufelor).

Carbonatul acid de sodiu, sau *carbonatul de hidrogen și de sodiu*, $NaHCO_3$, cunoscut încă și sub numele de *bicarbonat de sodiu*, se obține în prima etapă a preparării carbonatului de sodiu prin metoda cu amoniac,

sau prin introducerea unui curent de bioxid de carbon într-o soluție de carbonat de sodiu :



$$Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O = 2NaHCO_3$$

Este o pulbere albă, puțin solubilă în apă, care se descompune prin cedare de bioxid de carbon. De aceea se folosește ca masă de încărcare în extinctoare pentru stins incendiile. Se mai întrebuințează în medicină, drept praf de copt, la prepararea apelor minerale artificiale etc.

Sulfatul de sodiu, Na_2SO_4, se găsește în natură, de obicei amestecat cu săruri de magneziu sau de potasiu, în saline sau în ape minerale.

Sulfatul de sodiu se poate prepara o dată cu acidul clorhidric, din acid sulfuric și clorură de sodiu (v. „Acidul clorhidric"). El se prezintă sub două forme : anhidru (cristalizat în sistemul monoclinic), sau hidratat cu 10 molecule de apă, numit și *sarea lui Glauber* (cristalizat în sistemul rombic). Dizolvarea în apă a sării hidratate este însoțită de o puternică scădere de temperatură (—18,7 kcal/mol).

Sulfatul de sodiu se folosește la fabricarea sticlei, la fabricarea altor săruri de sodiu (cum este carbonatul de sodiu), a unor coloranți minerali, în industria textilă pentru apretarea firelor de bumbac, în medicină și altele.

POTASIUL, K

Răspîndire în natură. Ca și sodiul, potasiul este foarte răspîndit în natură sub formă de combinații. Feldspatul potasic (*ortoclazul*) și *micele* intră în compoziția multor roci. Sub formă de clorură și sulfat, potasiul se găsește în apa mărilor. Ca clorură simplă, KCl, *silvina*, sau combinată cu clorură de sodiu, KCl.NaCl, *silvinit*, cu clorură de magneziu, $KCl.MgCl_2.6H_2O$, *carnalit*, cu sulfat de magneziu, $KCl.MgSO_4.3H_2O$, *cainit*, formează mari zăcăminte.

Importante zăcăminte de săruri de potasiu se găsesc la Stassfurth (R. F. G.), în Siberia (U.R.S.S.) etc.

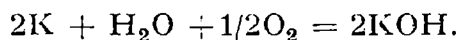
Săruri de potasiu se găsesc și în tulpinile și rădăcinile diferitelor plante : cartofi, sfeclă, floarea soarelui etc., care le extrag din pămînt. De la plante, sărurile de potasiu sînt luate de animale. Cînd solul nu are suficiente săruri de potasiu, acestea trebuie să i se adauge sub formă de îngrășăminte cu potasiu.

Preparare. Potasiul ca metal nu are multe întrebuințări practice; de aceea, fabricația lui este foarte restrînsă. Se poate obține prin electroliza hidroxidului de potasiu sau a clorurii de potasiu topite (în amestec cu o sare de potasiu a unui oxoacid) în celule asemănătoare celor întrebuințate la prepararea sodiului.

Proprietăți. Potasiul este un metal ușor, alb și strălucitor ca argintul, cînd nu este oxidat de aer. El este moale ca ceara, la temperatura obișnuită,

dar devine dur şi fărîmicios sub 0°C. Este un bun conducător de electricitate.

Din punct de vedere chimic, potasiul se aseamănă mult cu sodiul, dar este mai reactiv. În aer uscat se oxidează imediat şi se acoperă cu un strat subţire de oxid. În prezenţa umidităţii şi a bioxidului de carbon din atmosferă se formează carbonat de potasiu :



$$2K + H_2O + 1/2O_2 = 2KOH.$$



$$2KOH + CO_2 = K_2CO_3 + H_2O.$$

Din această cauză, potasiul se păstrează sub petrol.

Prin arderea potasiului în oxigen se formează hiperoxidul de potasiu, KO_2.

Potasiul se combină energic cu halogenii şi cu sulful. Cu unele metale formează aliaje ; cu mercurul formează amalgamul de potasiu. Ca şi sodiul, potasiul reacţionează cu apa la temperatura obişnuită cu dezvoltare de hidrogen şi formare de hidroxid de potasiu.

Întrebuinţări. Potasiul se foloseşte pentru celule fotoelectrice şi, uneori (în laborator), ca reducător.

COMBINAŢIILE POTASIULUI

Potasiul formează combinaţii similare sodiului. Astfel, cu hidrogenul formează hidrura de potasiu, KH. Ca oxizi se cunosc : oxidul, K_2O, cum şi hiperoxidul, KO_2. Oxizii potasiului nu au importanţă tehnică.

Hidroxidul de potasiu, KOH, cunoscut şi sub numele de *potasă caustică*, se prepară prin electroliza unei soluţii de clorură de potasiu sau prin tratarea cu hidroxid de calciu a unei soluţii de carbonat de potasiu (caustificare), metode identice celor pentru prepararea hidroxidului de sodiu.

Hidroxidul de potasiu este o substanţă albă, foarte higroscopică, care se dizolvă în apă cu degajare de căldură (12,5 kcal/mol), formînd mai mulţi hidraţi. Este foarte solubil atît în alcool metilic, cît şi în alcool etilic. El este o bază puternică (cea mai puternică dintre bazele folosite în industria chimică).

Hidroxidul de potasiu se întrebuinţează la fabricarea unor calităţi de săpun (săpunuri moi), în industria textilă pentru mercerizarea bumbacului, la fabricarea oxigenului din aer (pentru absorbţia bioxidului de carbon) etc.

SĂRURILE POTASIULUI

Peste 90% din sărurile de potasiu extrase din sol şi prelucrate după metode industriale sînt destinate îngrăşămintelor. În trecut se folosea drept îngrăşămînt cu potasiu cenuşa unor plante; astăzi se folosesc fie mineralele de potasiu, fie sărurile de potasiu fabricate.

Valoarea îngrășămîntului de potasiu se determină după conținutul în K_2O. Un bun îngrășămînt natural cu potasiu trebuie să conțină 12—25% K_2O. Sărurile de potasiu obținute industrial au un procent mai mare (astfel, clorura de potasiu fabricată are 20—60% K_2O, sau sulfatul de potasiu are 50% K_2O). În general, sărurile de potasiu se folosesc în îngrășăminte mixte (v. „Azotul").

Clorura de potasiu. KCl, se găsește în zăcăminte importante sub formă de *silvină*, KCl, *carnalit*, $KCl.MgCl_2.6H_2O$, și *cainit*, $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$. Pentru extragerea clorurii de potasiu, carnalitul se dizolvă în apă caldă; prin răcirea soluției se depune întîi clorura de potasiu, fiind greu solubilă. (Din leșiile rămase se poate extrage și bromul, cu care cîteodată carnalitul este impurificat.)

Clorura de potasiu se mai poate extrage din apele mărilor sau lacurilor sărate, cum și din cenușa unor plante marine (care conțin în medie 14% clorură de potasiu).

Clorura de potasiu se prezintă sub formă de cristale cubice, mărunte, incolore. Se topește la 768°C. Ea este mult întrebuințată ca îngrășămînt agricol (chiar ca silvină), ca materie primă pentru fabricarea altor săruri de potasiu, mai ales a cloratului de potasiu, sau la transformarea azotatului de sodiu în azotat de potasiu.

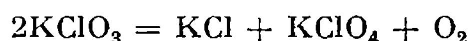
Cloratul de potasiu, $KClO_3$, se prepară prin electroliza unei soluții de clorură de potasiu în celule fără diafragmă. Intermediar se formează hipocloritul de potasiu, care la temperaturi peste 50°C se descompune în clorat de potasiu și clorură de potasiu:



$$3KClO \rightleftarrows KClO_3 + 2KCl$$

După o altă metodă, cloratul de potasiu se fabrică prin introducerea unui curent de clor în lapte de var. Soluția de clorură de calciu răcită se filtrează și se tratează cu clorură de potasiu. Metoda este aplicată la noi în țară.

Cloratul de potasiu se dizolvă greu în apă rece. Încălzit, se descompune în clorură de potasiu, perclorat de potasiu și oxigen:



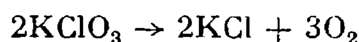
$$2KClO_3 = KCl + KClO_4 + O_2$$

O temperatură mai mare descompune și percloratul de potasiu:



$$KClO_4 = KCl + 2O_2$$

Această descompunere este favorizată de unii catalizatori, cum este bioxidul de mangan (metoda se întrebuințează la prepararea oxigenului):



$$2KClO_3 \rightarrow 2KCl + 3O_2$$

Cloratul de potasiu este deci un oxidant puternic. El oxidează chiar la rece acidul clorhidric la clor:



$$KClO_3 + 6HCl = KCl + 3Cl_2 + 3H_2O$$

(Aceasta este o metodă simplă pentru a prepara clor în laborator.)

Cloratul de potasiu reacționează violent cu acid sulfuric concentrat, deoarece acidul cloric, $HClO_3$, care rezultă din reacție:



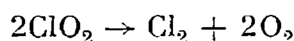
$$KClO_3 + H_2SO_4 = KHSO_4 + HClO_3$$

se transformă imediat în acid percloric, $HClO_4$, și bioxid de clor, ClO_2:



$$3HClO_3 = HClO_4 + 2ClO_2 + H_2O$$

Bioxidul de clor este puțin stabil; el se descompune cu explozie în clor și oxigen:

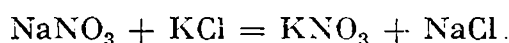


$$2ClO_2 \rightarrow Cl_2 + 2O_2$$

Cloratul de potasiu este întrebuințat mai ales pentru proprietățile lui oxidante, la fabricarea chibriturilor, în industria explozivilor și artificiilor, ca oxidant în industria coloranților, cernelurilor și în diferite industrii preparative, în medicină (ca dezinfectant general) etc.

Azotatul de potasiu, KNO_3, cunoscut și sub numele de *silitră*, este răspîndit în natură la suprafața terenurilor în unele țări calde. În regiunile cu climă temperată, azotatul de potasiu se formează în locurile umede unde se găsesc materii organice în putrezire (grajduri, latrine etc.). Materiile organice putrezind, formează combinații amoniacale, care, la o temperatură potrivită, în contact cu oxigenul din aer și cu anumite săruri, cum și sub acțiunea unor bacterii, trec în azotați.

În *industrie*, azotatul de potasiu se prepară prin reacția de dublu schimb dintre azotatul de sodiu și clorura de potasiu:



$$NaNO_3 + KCl = KNO_3 + NaCl$$

Azotatul de potasiu se separă de clorura de sodiu prin răcire, pe baza solubilității diferite a produselor (solnbilitatea azotatului de potasiu crește cu temperatura, în timp ce solubilitatea clorurii de sodiu variază foarte puțin).

Azotatul de potasiu este o substanță albă, cristalizată în prisme rombice; la 128°C trece într-o modificație romboedrică (formă în care cristalizează și din soluții apoase). Este solubil în apă, dizolvarea fiind însoțită de o scădere de temperatură. Prin încălzire se topește și se descompune în azotit de potasiu și oxigen. Din cauza dezvoltării de oxigen, azotatul de potasiu (ca și azotatul de sodiu) este un oxidant puternic.

Un amestec de azotat de potasiu și cărbune aruncat peste foc explodează cu violență din cauza gazelor formate în timpul reacției:



$$4KNO_3 + 5C = 2K_2CO_3 + 3CO_2 + 2N_2$$

Tot așa, dacă se aruncă un amestec de azotat de potasiu și sulf peste cărbune înroșit se produce o lumină puternică urmată de fum și un miros înecăcios:

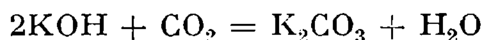


$$2KNO_3 + 2S = K_2SO_4 + SO_2 + N_2$$

Azotatul de potasiu are întrebuințări asemănătoare cu cele ale azotatului de sodiu. Ca și acesta, se întrebuințează la fabricarea acidului azo-

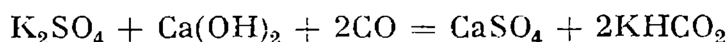
tic şi la prepararea îngrăşămintelor agricole. În industria alimentară, ca şi în gospodării, se întrebuinţează pentru conservarea cărnii, avînd acţiune antiseptică. Foarte mult este însă întrebuinţat pentru prepararea substanţelor explozive, ca : praful de puşcă, focuri de artificii etc.

Carbonatul de potasiu, K_2CO_3, se poate prepara introducînd un curent de bioxid de carbon într-o soluţie de hidroxid de potasiu :



$$2KOH + CO_2 = K_2CO_3 + H_2O$$

După un alt procedeu se amestecă o soluţie de sulfat de potasiu cu lapte de var, în raport molar, şi se încălzeşte la 220°C, introducînd oxid de carbon sub presiune. Rezultă o soluţie de formiat de potasiu :



$$K_2SO_4 + Ca(OH)_2 + 2CO = CaSO_4 + 2KHCO_2$$

care, după separarea sulfatului de calciu, se usucă şi se calcinează :

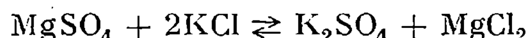


$$2KHCO_2 + O_2 = K_2CO_3 + CO_2 + H_2O$$

Carbonatul de potasiu se extrage şi din cenuşa plantelor. Cele mai bogate în săruri de potasiu sînt cenuşile de coji de floarea soarelui (rămase de la fabricarea uleiului).

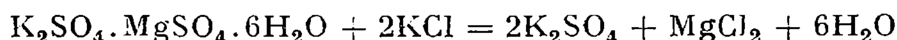
Carbonatul de potasiu este o sare albă, cristalină, delicvescentă, care se dizolvă uşor în apă, cu dezvoltare de căldură (9,5 kcal/mol), cînd formează hidraţi cristalini. El se întrebuinţează la fabricarea sticlei de potasiu, în industria ceramică la glazuri, la fabricarea silicaţilor de potasiu (sticlei solubile), în industria textilă pentru spălarea lînii şi în vopsitorie, la prepararea unor săpunuri speciale moi, la prepararea hidroxidului de potasiu şi a unor săruri de potasiu, ca de exemplu a azotatului de potasiu, cianurii de potasiu etc.

Sulfatul de potasiu, K_2SO_4, se prepară din sulfat de magneziu şi clorură de potasiu :



$$MgSO_4 + 2KCl \rightleftarrows K_2SO_4 + MgCl_2$$

El formează cu sulfatul de magneziu o sare dublă, $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$, greu solubilă, care, după filtrare, se tratează din nou cu clorură de potasiu :



$$K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O + 2KCl = 2K_2SO_4 + MgCl_2 + 6H_2O$$

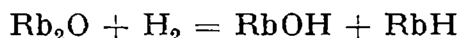
Sulfatul de potasiu este o substanţă albă, cristalină (cristalizează în sistemul rombic, iar peste 587°C în sistemul hexagonal), folosită mai ales în industria sticlei şi ca îngrăşămînt.

RUBIDIUL, Rb şi CESIUL, Cs

Rubidiul şi cesiul se găsesc în natură în cantităţi foarte reduse, însoţind alte metale alcaline, de exemplu în *carnalit* (care poate conţine 0,015 % Rb şi urme de Cs) sau în *lepidolit*, o varietate de mică (care conţine pînă la 1 % Rb şi, uneori, urme de Cs).

Rubidiul şi cesiul se obţin prin încălzirea hidroxizilor cu magneziu metalic în curent de hidrogen, sau prin reducere cu zirconiu. Rubidiul este un metal cu luciu argintiu, iar cesiul cu luciu auriu. La aer se oxidează cu uşurinţă.

Proprietăţile lor chimice sînt similare celorlalte metale alcaline. Rubidiul şi cesiul formează hidruri mai stabile decît celelalte elemente din grupă ; cu oxigenul pot forma oxizi : oxidul de rubidiu, Rb_2O, de culoare galbenă deschisă, şi oxidul de cesiu, Cs_2O, de culoare portocalie, care reacţionează cu hidrogenul la încălzire formînd un hidroxid şi o hidrură :



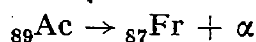
$$Rb_2O + H_2 = RbOH + RbH$$

Prin arderea acestor metale în curent de oxigen rezultă hiperoxizii : RbO_2, de culoare brună-închisă, şi CsO_2, galben-auriu. Dintre sărurile mai importante ale acestor metale se menţionează sulfaţii, folosiţi mai ales pentru obţinerea hidroxizilor respectivi.

Cesiul ca metal este întrebuinţat pentru celule fotoelectrice.

FRANCIUL, Fr

Elementul 87, prevăzut de Mendeleev ca elementul *eka-cesiu*, a fost descoperit în produsele de transformare radioactivă ale actiniului, rezultînd prin dezintegrarea unei foarte mici fracţiuni (1,006 %) din acest element :



$$_{89}Ac \rightarrow {}_{87}Fr + \alpha$$

La rîndul său, franciul se transformă în două moduri, şi anume : peste 99 % trece prin dezintegrare β^- în actiniu X, iar restul, prin dezintegrare α, într-un izotop al astatinului.

Pînă în prezent se cunosc opt izotopi ai franciului, toţi fiind radioactivi, cu viaţă medie scurtă ; izotopul ^{223}Fr are viaţa cea mai lungă (timpul de înjumătăţire este 21 min).

În privinţa proprietăţilor chimice, franciul se apropie de cesiu, omologul său din grupă.

32

ELEMENTELE DIN SUBGRUPELE SECUNDARE ALE SISTEMULUI PERIODIC (ELEMENTELE DE TRANZIȚIE)

Structura electronică a elementelor de tranziție. Prin elemente de tranziție se definesc elementele ale căror atomi au nivelele *d* sau *f* parțial ocupate cu electroni. Sînt considerate elemente de tranziție și elementele ale căror atomi au nivelele *d* sau *f* parțial completate cu electroni în oricare din stările de oxidare obișnuite. De aceea, elementele Cu, Ag și Au, la care Cu^{II} are configurația $3d^9$, Ag^{II} are configurația $4d^9$ și Au^{III} are configurația $5d^8$, sînt considerate elemente de tranziție.

Din cele 103 elemente cunoscute, 55, adică majoritatea elementelor, sînt elemente de tranziție.

Elementele de tranziție au comun următoarele proprietăți :

— toate sînt metale ;

— sînt metale dure, au puncte de topire și de fierbere înalte și conduc bine căldura și curentul electric ;

— între ele, cum și cu alte metale formează aliaje ;

— unele dintre ele au potențiale de oxidare atît de mici încît nu sînt atacate de acizi ;

— în majoritatea cazurilor, manifestă valențe variabile ;

— ionii și compușii lor sînt colorați în una din stările de oxidare ;

— pot forma compuși paramagnetici avînd electroni necuplați.

Se pot deosebi trei categorii importante de elemente de tranziție : 1) *elementele de tranziție principale* ; 2) *lantanidele* ; 3) *actinidele.*

Elementele de tranziție principale au nivelele *d* parțial completate cu electroni. Primul element, scandiul, Sc, are configurația electronică exterioară $4s^2 3d^1$. La următoarele opt elemente : Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, nivelele $3d$ sînt ocupate parțial fie în starea fundamentală a atomului izolat (excepție Cu), fie în una sau mai multe stări ionice (excepție Sc). Aceste nouă elemente formează *prima serie a elementelor de tranziție.*

Zincul are configurația electronică exterioară $3d^{10} 4s^2$ și deci nu formează compuși în care nivelul $3d$ este ionizat.

Ytriul, care are configuraţia electronică exterioară $5s^24d^1$, şi următoarele opt elemente : Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd şi Ag, care au nivelele $4d$ ocupate parţial fie la atomii izolaţi (excepţie Ag), fie la ionii importanţi (excepţie Y), constituie *a doua serie a elementelor de tranziţie.*

În seria următoare de elemente cu nivelele d necomplete, după lantan, La, ($Z = 57$) urmează cele 14 elemente pînă la luteţiu, Lu, ($Z = 71$) *lantanidele*, la care nivelele $4f$ sînt mai stabile decît $5d$. Prin urmare, *a treia serie a elementelor de tranziţie* cuprinde Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt şi Au, ale căror atomi au nivelele $5d$ completate parţial în una din stările de oxidare mai importante, ca şi în atomul neutru (excepţie Au).

Prin analogie cu lantanul, la elementele următoare, actiniului electronii distinctivi ar trebui să ocupe orbitalii $5f$ ai atomilor, rezultînd în modul acesta o serie de 15 elemente similare lantanidelor. Datorită diferenţei foarte mici între energiile orbitalilor $5f$ şi $6d$ nu există însă totdeauna la primele elemente o poziţie privilegiată pentru electronul distinctiv, din care cauză la elementele care urmează imediat actiniului (sau ionii lor) nu se observă o succesiune riguroasă la ocuparea cu electroni a orbitalilor $6d$ şi $5f$. De-abia după ce 4 sau 5 electroni au completat configuraţia actiniului, orbitalii $5f$ devin mai stabili. Totuşi se obişnuieşte să se denumească cele 14 elemente, după actiniu, Ac, pînă la lawrenţiu, Lr, *actinide.*

Ca urmare a structurilor electronice, există o netă diferenţiere între cele trei categorii de elemente de tranziţie. Orbitalii d se extind pînă la periferia atomilor şi ionilor, astfel încît electronii care îi ocupă sînt puternic influenţaţi de electronii exteriori ai ionului, dar pot şi ei influenţa pe aceştia. Ca urmare, multe dintre proprietăţile unui ion cu nivelele d parţial ocupate depind de numărul şi de distribuţia electronilor d prezenţi. În lantanide, orbitalii $4f$ găsindu-se în interiorul atomilor şi ionilor, electronii care îi ocupă sînt ecranaţi de electronii exteriori prin nivelele interpuse ale electronilor $4d$ şi ca atare interacţiunile între electronii $4f$ şi cei exteriori din atom sau ion nu au practic însemnătate. Ca urmare, proprietăţile lantanidelor sînt omologe, spre deosebire de variaţiile în proprietăţile chimice observate la seriile de elemente de tranziţie avînd numai nivele d parţial ocupate. Comportarea actinidelor este intermediară între cele două categorii de elemente de tranziţie descrise, ţinînd seama că orbitalii $5f$ nu sînt aşa de ecranaţi cum sînt orbitalii $4f$, dar nici aşa de expuşi ca orbitalii d din prima categorie de elemente de tranziţie.

Conform regulii lui Hund are loc întîi ocuparea progresivă a orbitalilor d cu cîte un electron neîmperechiat şi apoi completarea lor cu al doilea electron, cuplat cu primul. Configuraţiile cu toţi orbitalii d semiocupaţi sau ocupaţi în întregime (Mn, Mo, şi Re, respectiv Zn, Cd şi Hg) sînt stări de stabilitate superioară.

Există însă şi „anomalii“ în configuraţiile atomilor. Astfel, în cazul cînd doi orbitali diferă puţin între ei în privinţa aşa-numitor energii „intrinsece“, din cauza influenţelor directe a repulsiilor interelectronice şi a „energiilor de schimb“, electronul distinctiv nu trebuie în mod obliga-

toriu să ocupe nivelul cu energia mai mică dintre cele două. Exemple în acest sens le prezintă configurațiile atomilor de crom și cupru în prima serie de tranziție :

	Sc	Ti	Y	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
4*s*	2	2	2	1	2	2	2	2	1	2
3*d*	1	2	3	5	5	6	7	8	10	10

la care un electron este luat de la un orbital de energie similară pentru a se realiza un nivel semiocupat sau ocupat în întregime, stabilizat prin energie de schimb.

În schimb, în cazul gadolinului, Gd, un element din seria lantanidelor :

	Sm	Eu	Gd	Tb
6*s*	2	2	2	2
5*d*	0	0	1	0
4*f*	6	7	7	9

„anomalia" se datorește faptului că un electron este luat de un alt nivel de energie similară, pentru menținerea intactă a unei stări electronice cu orbitali semiocupați.

La atomii elementelor din a doua serie de tranziție :

	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
5*s*	2	2	1	1	1	1	1	0	1	2
4*d*	1	2	4	5	6	7	8	10	10	10

se observă și mai multe neregularități. Configurațiile lor sînt determinate atît de forțele interelectronice, cît și de cele între nucleu și electroni. Preferința pentru stări electronice cu orbitali *d* complet ocupați se manifestă la Pd și Ag, sau cu orbitali semiocupați se manifestă la Mo ; configurația electronică a Tc nu dovedește însă această tendință.

Caracteristicile chimice ale elementelor de tranziție. Elementele de tranziție nu formează ioni negativi, întrucît numărul de electroni necesar dobîndirii configurației electronice a gazului rar imediat următor este foarte mare (șase electroni în cazul elementelor Zn, Cd, Hg și mai mare la celelalte elemente). Atomii elementelor de tranziție însă pot ceda electroni formînd ioni pozitivi, adică au caracter de metal. Există o variație, a caracterului metalic, de la accentuat electropozitiv (Sc, Y, La, Ac) la practic, inert (metalele platinice).

În privința stărilor de oxidare ale metalelor de tranziție, constanța acestor stări se manifestă numai la elementele din grupa a III-a secundară : Sc, Y, La. Ionii lor au valența maximă a grupei (Sc^{3+}, Y^{3+}, La^{3+}), rezultată prin cedarea celor doi electroni din orbitalul *s* (ns^2), cum și a electronului din orbitalul imediat inferior [$(n-1)d^1$]; acești electroni au energie similară. Și la elementele din grupa a IV-a secundară, cu excepția titanului, se observă o constanță a stărilor de oxidare (v. tabela 42). La toate celelalte elemente însă, stările de oxidare sînt foarte variate. Cea mai mică stare de oxidare pozitivă este +2, corespunzînd cedării numai a electronilor ns^2 din atom. Cînd elementul manifestă și alte stări de oxidare,

cauzate de implicarea atît a electronilor ns^2, cît și a unor (sau tuturor) electronilor $(n-1)\,d$ din atomi, acestea diferă între ele cu o unitate, corespunzînd lipsei de cuplări la electronii d. La elementele din grupa a VIII-a

Tabela 42

Stările de oxidare ale metalelor de tranziție din grupele III — VIII [1])

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
+3	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2
	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+4
	+4	+4	+6	+4	+6	+4	
		+5		+6			
				+7			
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd
+3	+4	+3	+2	+7	+2	+2	+2
		+5	+3		+3	+3	+4
			+4		+4	+4	
			+5		+6		
			+6		+8		
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt
+3	+4	+5	+2	+3	+2	+2	+2
			+3	+4	+3	+3	+4
			+4	+5	+4	+4	
			+5	+6	+6		
			+6	+7	+8		

[1]) Stările de oxidare foarte nestabile sau foarte puțin caracterizate nu sînt indicate în tabelă.

secundară, numărul de oxidare maxim, corespunzător grupei, se întîlnește numai la elementele ruteniu (în RuO_4) și osmiu (în OsO_4 și OsF_8), celelalte elemente manifestînd numere de oxidare maxime + 6 (la Fe) sau chiar + 4.

Tabela 43

Culoarea unor ioni ai elementelor din prima serie de tranziție

Electroni necuplați	Ionul și culoarea
0	Sc^{3+}, Ti^{4+}, Cu^{+}, Zn^{2+} (incolori);
1	Ti^{3+} (roșu); V^{2+}(albastru);
2	V^{3+} (verde); Ni^{2+} (verde);
3	V^{2+} (violet); Cr^{3+} (violet); Co^{2+}(roșu);
4	Cr^{2+} (albastru); Mn^{3+} (violet); Fe^{2+}(verde);
5	Mn^{2+} (roșu); Fe^{3+} (galben);

La elementele din grupa I secundară se cunosc și combinații la care aceste elemente manifestă numere de oxidare mai mari decît corespunde grupei (+2). Aceasta este o consecință a tendinței de stabilizare a struc-

turii electronice. Prin trecerea unui electron *ns* într-un orbital $(n-1)d$, în vederea completării orbitalilor *d*, energiile celor două nivele se apropie. De aceea, atomul de cupru poate ceda şi doi electroni, iar atomii de Ag şi de Au, chiar trei electroni.

Pentru un anumit element, o dată cu creşterea numărului de oxidare creşte şi caracterul covalent în combinaţii, aciditatea, capacitatea de hidroliză etc.

Ionii metalelor de tranziţie care conţin electroni *d* necuplaţi sînt coloraţi atît în săruri solide cît şi în soluţii.

Cîteva exemple sînt arătate în tabela 43.

Se poate observa cum la diferite stări de oxidare, ionul respectiv are coloraţii diferite, de exemplu Fe^{2+} (verde) şi Fe^{3+} (galben).

Caracteristic elementelor de tranziţie este şi capacitatea de a forma combinaţii complexe, datorită faptului că pot fi buni acceptori din cauza volumului ionic mic şi a sarcinilor nucleare sau ionice comparativ mari.

33

GRUPA A III-A SECUNDARĂ A SISTEMULUI PERIODIC

CARACTERIZAREA GRUPEI

Grupa a III-a secundară a sistemului periodic cuprinde elementele rare *scandiu*, Sc, *ytriu*, Y, și *lantan*, La, cum și elementul radioactiv *actiniu*, Ac.

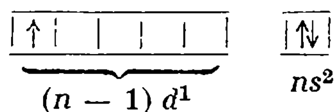
Elementul scandiu este identic cu elementul *eka-bor* prevăzut de Mendeleev în sistemul periodic (tabela 44).

Tabela 44

Proprietățile	eka-borului (prevăzute)	scandiului (determinate)
Masa atomică	circa 44	44,96
Densitatea	circa 3	3,1
Oxidul (formulă)	Ek_2O_3	Sc_2O_3
Oxidul, carbonatul (solubilități)	insolubil în apă și alcalii	insolubil în apă și alcalii

După lantan mai urmează în sistemul periodic cele 14 elemente, foarte asemănătoare lui ca proprietăți, anume *lantanidele*.

Elementele din grupa a III-a secundară sînt primele în sistemul periodic la care electronul distinctiv ocupă nivelul *d* din stratul penultim (cu număr cuantic principal $n-1$) :



adică sînt *elemente de tranziție.*

Ca și borul sau aluminiul, elementele grupei a III-a secundare au număr de oxidare trei, atomii lor avînd trei electroni mai mult decît atomii gazului rar premergător în sistem.

Deși cei trei electroni de valență la atomii elementelor grupei principale sînt repartizați toți pe ultimul strat electronic (ns^2np^1), iar la atomii elementelor grupei secundare ei sînt repartizați doi pe ultimul strat și unul pe penultimul strat $(n-1)d^1ns^2$, electronul de pe nivelul *d* din atomii elementelor grupei secundare poate fi cedat relativ la fel de ușor ca și electronul de pe nivelul *p* din atomul de aluminiu[1]).

După cedarea celor trei electroni, ionii elementelor din grupa a III-a secundară se aseamănă cu cei ai metalelor alcalino-pămîntoase, avînd doar sarcina nucleară mai mare cu o unitate.

Scandiul, ytriul și lantanul ca și actiniul, formează de preferință combinații ionice; caracterul pozitiv al metalelor se accentuează o dată cu creșterea numărului atomic al elementului. Numai în puține cazuri aceste elemente formează și combinații covalente (de exemplu unele combinații cu radicali organici).

Scandiul, ytriul și lantanul se găsesc în zăcăminte împreună cu alte lantanide (în peninsula Scandinaviei, în Urali, Brazilia, S.U.A. etc.)

Se cunoaște mineralul *thorveitit*, un silicat de scandiu și ytriu, $2SiO_2.Y_2O_3.Sc_2O_3$, care conține 37% Sc_2O_3.

Obținerea scandiului, ytriului și lantanului este anevoioasă; de obicei ele se prepară prin electroliza topiturilor de cloruri. Pentru scopuri tehnice se prepară un *metal mixt* de lantan, care conține și lantanide.

Proprietățile fizice ale elementelor din grupa a III-a secundară sînt arătate în tabela 45.

Tabela 45

Caracteristicile elementelor din grupa a III-a secundară a sistemului periodic

Caracteristici	Scandiu Sc	Ytriu Y	Lantan La	Actiniu Ac
Numărul atomic	21	39	57	89
Configurația electronică exterioară	$3d^14s^2$	$4d^15s^2$	$5d^16s^2$	$6d^17s^2$
Masa atomică	44,956	88,905	138,91	[227]
Densitatea (s), g/cm^3	3,0	4,47	6,17	—
Punctul de topire, °C	1 539	1 409	920	1 050
Punctul de fierbere, °C	2 730	2 927	3 470	—
Potențialul de ionizare, eV	6,56	6,60	5,61	—
Electronegativitatea (Pauling)	1,3	1,2	1,1	1,1
Raza de covalență, Å	1,44	1,62	1,69	—
Raza ionică (pt. X^{3+}), Å	0,81	0,93	1,15	1,18

Cu excepția valenței, elementele grupei a III-a secundare, în comportarea lor chimică, sînt asemănătoare elementelor grupei a II-a principale (mai mult chiar decît celor din grupa a III-a principală), cărora le

[1]) De exemplu, energia de ionizare pentru cei trei electroni este la aluminiu de 1 221,6 kcal/atom-g, iar la scandiu de 1 021 kcal/atom-g.

urmează direct ca număr atomic. Această asemănare se accentuează de la scandiu la lantan.

Combinațiile scandiului, ytriului și lantanului sînt de tipul $M^{III}X_3$.

Oxizii, de tipul $M_2^{III}O_3$ sînt pulberi albe care se obțin prin calcinarea hidroxizilor, carbonaților sau oxalaților. Spre deosebire de oxizii elementelor din grupa a III-a principală, care au caracter amfoter, oxizii elementelor din grupa a III-a secundară au caracter bazic ; ei se combină cu apa formînd hidroxizii respectivi, $M^{III}(OH)_3$, reacție foarte energică, mai ales în cazul lantanului.

Oxizii scandiului, ytriului și lantanului, cum și oxizii lantanidelor, sînt cunoscuți sub numele de *pămînturi rare*, deoarece se găsesc în puține locuri în natură și totdeauna mai mulți împreună. Excepție face scandiul, care se găsește și singur în minerale.

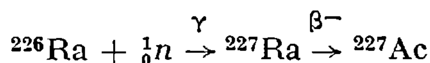
Hidroxizii scandiului, ytriului și lantanului se obțin ca precipitate albe gelatinoase, cînd se tratează soluția unei sări a metalului cu un hidroxid alcalin. Spre deosebire de hidroxidul de aluminiu, sînt insolubili în hidroxizi alcalini și, deși sînt puțin solubili în apă, au caracter net bazic.

Dintre sărurile de sodiu, ytriu și lantan sînt solubile : clorurile, azotații și acetații, iar insolubile : fluorurile, carbonații, fosfații și oxalații. Sulfatul de scandiu este solubil, cel de ytriu mai puțin, pe cînd sulfatul de lantan este insolubil. Soluțiile apoase conțin ionii Sc^{3+}, Y^{3+}, La^{3+}, incolori. Multe săruri formează combinații complexe sau săruri duble cu săruri de metale alcaline.

Dintre metalele din grupa a III-a secundară mai important este lantanul. Actiniul, datorită caracterului său radioactiv, ocupă un loc aparte în grupă.

Actiniul, Ac, se găsește în cantități foarte mici în minerale de uraniu, de exemplu în *pechblendă*, din ale cărei deșeuri se extrage. Acestea se prelucrează în vederea separării pămînturilor rare, în special a lantanului, cu care actiniul este totdeauna amestecat. Separarea completă a acestor două metale a fost realizată în ultimul timp.

Actiniul poate fi preparat și pe cale artificială, iradiind radiul cu neutroni, într-un reactor nuclear, cînd are loc următoarea reacție nucleară :



$$^{226}Ra + {}^1_0n \xrightarrow{\gamma} {}^{227}Ra \xrightarrow{\beta^-} {}^{227}Ac$$

Actiniul se aseamănă cu lantanul și cu calciul. El este însă radioactiv ; provine din uraniu ^{235}U, prin intermediul protactiniului, și prin dezintegrări radioactive trece în cele din urmă în ^{207}Pb.

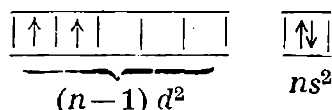
S-a reușit obținerea în stare pură și a unor combinații ale actiniului, în special a unor halogenuri.

34

GRUPA A IV-A SECUNDARĂ A SISTEMULUI PERIODIC

CARACTERIZAREA GRUPEI

Grupa a IV-a secundară a sistemului periodic cuprinde elementele rare *titan*, Ti, *zirconiu*, Zr şi *hafniu*, Hf. Ca şi elementele din grupa a III-a secundară, ele sînt elemente de tranziţie; atomii lor au stratul electronic exterior şi cel penultim incomplet :



Avînd patru electroni de valenţă, elementele titan, zirconiu şi toriu au numărul de oxidare maxim patru; în acest caz, atomii elementelor dobîndesc configuraţia electronică a gazelor rare premergătoare lor în sistem : argon, kripton şi radon. Deşi hafniul are stratul electronic exterior analog titanului şi zirconiului, se deosebeşte de celelalte elemente din grupă prin faptul că urmează imediat lantanidelor, adică are cu $(4+14) = 18$ electroni mai mulţi decît gazul rar premergător lui, xenonul.

Elementele din grupa a IV-a secundară pot manifesta uneori şi numere de oxidare doi sau trei.

Electronii $(n-1)d^2$ se găsesc la un nivel de energie foarte apropiat electronilor ns^2; energia de ionizare fiind de acelaşi ordin de mărime, uneori pot fi cedaţi succesiv cei doi electroni din stratul exterior şi apoi unul sau doi electroni din stratul penultim.

Proprietăţile elementelor din grupa a IV-a secundară arată că :

— la numere inferioare de oxidare predomină caracterul metalic, pe cînd la numerele superioare, cel nemetalic (de exemplu, de la titan se cunosc combinaţii în care el apare sub formă de cationi Ti^{2+} şi Ti^{3+}, cum şi bioxidul de titan, TiO_2 în care titanul se manifestă ca nemetal, ca şi carbonul sau siliciul);

— stabilitatea combinaţiilor în care elementele au numere inferioare de oxidare se micşorează o dată cu creşterea masei atomice a elementului

(de exemplu compuşii de Ti(II) şi Ti(III) sînt bine cunoscuţi; la zirconiu şi hafniu existenţa unor asemenea compuşi a fost mult timp nesigură, întrucît au caracter reducător foarte pronunţat);

— pe măsură ce creşte numărul atomic al elementului, se accentuează caracterul lui metalic.

Proprietăţile fizice ale elementelor din grupa a IV-a secundară sînt arătate în tabela 46.

Tabela 46

Caracteristicile elementelor din grupa a IV-a secundară a sistemului periodic

Caracteristici	Titan Ti	Zirconiu Zr	Hafniu Hf
Numărul atomic	22	40	72
Configuraţia electronică exterioară	$3d^2\ 4s^2$	$4d^2\ 5s^2$	$5d^2\ 6s^2$
Masa atomică	47,90	91,22	178,49
Densitatea (s), g/cm³	4,51	6,49	13,1
Punctul de topire, °C	1 668	1 852	2 222
Punctul de fierbere, °C	3 260	3 580	5 400
Potenţialul de ionizare, eV	6,83	6,95	5,50
Electronegativitatea (Pauling)	1,5	1,4	1,3
Raza de covalenţă, Å	1,36	1,48	—
Raza ionică (pt. X^{4+}), Å	0,60	0,80	0,86

În comportarea lor chimică, elementele titan, zirconiu şi hafniu se aseamănă cu elementele din grupa a III-a secundară, cum şi cu cele din grupa a IV-a principală.

Cu oxigenul, formează combinaţii solide, greu solubile, la care caracterul bazic se accentuează o dată cu creşterea masei atomice a elementului, conform regulii generale.

În comportarea lor faţă de hidrogen, elementele grupei a IV-a secundare se deosebesc de cele ale grupei a IV-a principale prin faptul că pot absorbi cantităţi mari de hidrogen (dependente de temperatura şi presiunea de lucru).

La temperatura obişnuită, metalele grupei a IV-a secundare nu sînt reactive; la temperaturi mai înalte formează combinaţii cu halogenii, sulful, azotul, carbonul.

Titanul şi zirconiul, datorită slabei lor bazicităţi, nu formează săruri obişnuite cu oxoacizi. De la zirconiu se cunoaşte un sulfat, $Zr(SO_4)_2$, însă acesta nu poate fi cristalizat din apă deoarece trece în săruri bazice. Tot aşa, azotatul de zirconiu, $Zr(NO_3)_4$, trece cu uşurinţă în azotat bazic.

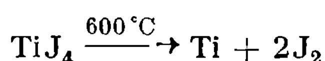
TITANUL, Ti

Titanul se găseşte relativ abundent în scoarţa pămîntului (0,6 %), dar în concentraţii mici (este un metal rar). El este răspîndit în mineralele *rutil* (bioxid de titan, TiO_2), *perowskit*, (titanat de calciu $CaTiO_3$), *sfen* (silicat

de calciu şi oxid de titan, $CaTiO[SiO_4]$), *ilmenit* (titanat de fier, $FeTiO_3$). În cantităţi mai mici se găseşte şi în alte minerale, de exemplu în amestec cu pămînturi rare.

Titanul ca metal se obţine prin metode speciale ca, de exemplu, prin tratarea ilmenitului sau rutilului cu cărbune şi clor la temperatură ridicată, cînd rezultă tetraclorura de titan, $TiCl_4$, care este redusă cu magneziu topit, la 800°C, în atmosferă de argon. Titanul metalic obţinut se prezintă ca o masă spongioasă din care excesul de magneziu şi clorura de magneziu sînt îndepărtate prin volatilizare la circa 1 000°C. Metalul spongios este apoi topit în arc electric, în atmosferă de argon sau heliu şi turnat în lingouri.

Pentru prepararea titanului de înaltă puritate se foloseşte metoda descompunerii termice a tetraiodurii de titan în vid, pe un filament incandescent (metoda *van Arkel* şi *de Boer*):



$$TiJ_4 \xrightarrow{600°C} Ti + 2J_2$$

Pentru scopuri industriale se prepară de obicei *ferotitanul*, un aliaj de fier cu 10—25% titan, care se topeşte la 1 400°C. El se obţine prin prelucrarea rutilului cu cărbune în prezenţă de fier (în loc de cărbune se poate folosi şi aluminiu ca reducător).

Titanul este un metal cristalizat în reţea hexagonală compactă. El se aseamănă cu alte metale de tranziţie, ca de exemplu cu fierul sau nichelul.

Este dur şi casant. În stare foarte pură este maleabil.

În formă de pulbere fină, titanul poate absorbi mari cantităţi de hidrogen (la 20°C, 1 g titan poate absorbi 407 ml hidrogen).

La temperatură obişnuită titanul este stabil la aer; încălzit la roşu arde în curent de oxigen cu dezvoltare de căldură formînd bioxid de titan, TiO_2. De asemenea se combină cu carbonul la temperatură ridicată şi formează carbura de titan, TiC, iar cu siliciul, siliciuri de titan, Ti_2Si şi $TiSi_2$. Nitrura, TiN, carbura, TiC şi borurile, TiB şi TiB_2, sînt compuşi de interstiţie, foarte stabili şi duri. Peste 150°C reacţionează cu fluorul, iar peste 300°C cu clorul; rezultă halogenurile respective.

Cu fierul se aliază la temperaturi înalte; aliajul obţinut este o combinaţie chimică, Fe_3Ti.

Acizii atacă greu titanul, cu excepţia acidului fluorhidric; la încălzire formează însă cu acidul clorhidric diluat triclorura de titan, $TiCl_3$. Acidul azotic fierbinte transformă titanul în oxid hidratat, greu solubil în acizi şi baze.

Titanul are importanţă deosebită în tehnică. Sub forma aliajului ferotitan se foloseşte ca adaos la oţeluri speciale pentru a le mări rezistenţa şi elasticitatea. (Un conţinut pînă la 0,1% titan în oţel împiedică separarea azotului şi oxigenului la răcirea oţelului, care altfel ar cauza formarea unui oţel buretos.) Sub forma aliajului său cu aluminiu se foloseşte ca adaos la cupru şi la aliajele sale, avînd rol de dezoxidant.

Aliajele titanului fiind mai stabile la coroziune şi mai uşoare decît oţelurile, pot fi folosite în industria chimică, în motoare cu reacţie şi în construcţia de mijloace de locomoţie (caroserii de maşini, avioane, helicoptere, vapoare etc).

Titanul metalic poros este un catalizator activ în unele reacţii ale azotului cu hidrogenul sau cu oxigenul.

COMBINAŢIILE TITANULUI

Titanul în combinaţiile sale poate manifesta diferite numere de oxidare, starea cea mai stabilă şi mai obişnuită fiind Ti(IV); în toate celelalte stări de oxidare elementul poate fi oxidat de către aer, apă sau alţi reactivi la Ti(IV).

Energia de îndepărtare a celor patru electroni ($3d^24s^2$) este aşa de mare încît ionul Ti^{4+} nu are existenţă reală; compuşii de Ti(IV) sînt în general de natură covalentă. În această stare, titanul se aseamănă cu elementele din grupa a IV-a principală, în special cu staniul. Astfel, $TiCl_4$ se aseamănă cu $SnCl_4$, lichide puternic hidrolizabile, fumigene, cu comportări de acizi Lewis.

Dintre compuşii titanului (IV), mai importante sînt halogenurile, – în special tetraclorura de titan $TiCl_4$ — şi bioxidul de titan, TiO_2.

Sărurile de titan se întrebuinţează pentru impermeabilizări de stofe, în vopsitoria textilă şi pielărie. Carbura de titan este folosită ca adaos la unele oţeluri speciale rapide, cărora le conferă duritate (*aliaje rapide*).

Bioxidul de titan, TiO_2, se găseşte în natură în trei modificaţii cristaline : *rutil*, *anatas*, *brookit*. Se poate prepara prin uscarea şi calcinarea precipitatului rezultat din tratarea unei soluţii de tetraclorură de titan cu hidroxizi alcalini sau prin oxidarea directă a tetraclorurii de titan în fază de vapori.

Bioxidul de titan nu este solubil în apă şi acizi diluaţi. La temperaturi peste 2 000°C disociază în Ti_2O_3 şi O_2.

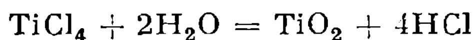
Bioxidul de titan sub formă de pulbere fină se foloseşte drept pigment alb cu mare putere de acoperire, pentru lacuri şi vopsele (*alb de titan*), pentru glazuri în industria sticlei şi ceramicii (sticlele acoperite cu un strat fin de TiO_2 au o mare putere de refracţie) etc.

Hidroxidul de titan rezultă prin tratarea unor soluţii de Ti(IV) cu hidroxizi alcalini; se pare că el nu este un hidroxid definit $Ti(OH)_4$, ci poate fi considerat ca TiO_2 hidratat.

Prin tratarea acestei substanţe cu o soluţie de hidroxid alcalin concentrat se obţin aşa numiţii „titanaţi", cu formula $M^I_2\ TiO_3 \cdot nH_2O$ şi $M^I_2Ti_2O_5 \cdot nH_2O$, a căror structură nu este încă cunoscută.

Există numeroşi „titanaţi" importanţi. Cercetările efectuate au arătat însă că reţelele lor cristaline nu conţin ioni titanat, ca de exemplu TiO_3^{2-}, ci corespund mai degrabă unor oxizi metalici micşti. Exemple de asemenea „titanaţi" sînt ilmenitul, $FeTiO_3$, şi perovskitul, $CaTiO_3$.

Tetraclorura de titan, $TiCl_4$, se obține prin trecerea unui curent de clor peste titan metalic sau peste carbură de titan, sau peste un amestec de bioxid de titan și cărbune. Este un lichid incolor cu miros înțepător, care fumegă la aer umed din cauza hidrolizei :



$$TiCl_4 + 2H_2O = TiO_2 + 4HCl$$

De aceea este întrebuințat drept fumigen pentru camuflaj.

Prin adiție de ioni Cl^- formează ionii complecși de hexaclorotitanat, $[TiCl_6]^{2-}$. De asemenea formează compuși cu diferiți donori de oxigen ca : eteri, alcooli și esteri (este un acid Lewis puternic).

ZIRCONIUL, Zr

Zirconiul este răspîndit în natură pe toată suprafața pămîntului, dar în cantități mici, mai ales sub formă de *bedeleit* (o formă de bioxid de zirconiu, ZrO_2) sau de *zircon* (silicat de zirconiu, $ZrSiO_4$). Unele minerale de zirconiu conțin cantități apreciabile de pămînturi rare, niobiu, tantal și chiar toriu și uraniu. Din cauza rezistenței mari, zirconiul și alte minerale de zirconiu apar și în aluviuni (alături de ilmenit, rutil și monazit).

Zirconiul se obține din concentratele de minereuri sau de nisipuri aluvionare. Industrial, se prepară ca și titanul, din bioxid de zirconiu tratat cu clor și cărbune, cînd rezultă tetraclorura de zirconiu care este apoi redusă cu magneziu topit, la circa 800°C, în atmosferă de argon.

Zirconiul de mare puritate se obține de asemenea similar titanului prin descompunerea termică a tetraiodurii de zirconiu, în vid, pe filament incandescent.

În stare compactă zirconiul este un metal lucios, asemănător oțelului. În formă de pulbere arde ușor în oxigen, pe cînd în stare compactă, la calcinare, este oxidat numai superficial.

Apa și hidroxizii alcalini nu reacționează cu zirconiul nici la cald. Nici acidul clorhidric sau acidul azotic nu reacționează la cald cu zirconiul sub formă compactă. Este atacat numai de acidul sulfuric de 60% la cald. Ca și titanul, zirconiul formează o nitrură ZrN, o carbură, ZrC și o siliciură, $ZrSi_2$. În stare de pulbere poate absorbi cantități mari de hidrogen.

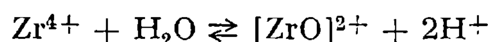
Sub formă de aliaj cu fier, *ferozirconiu,* zirconiul este folosit pentru îndepărtarea azotului sau a oxigenului din topiturile oțelurilor speciale. Adăugat aluminiului, zirconiul îl face mai rezistent față de apa de mare; adăugat cuprului, îi mărește rezistența mecanică.

Zirconiul de înaltă puritate este folosit ca material pentru protecția barelor de uraniu în reactorul atomic, deoarece nu captează neutroni termici.

COMBINAȚIILE ZIRCONIULUI

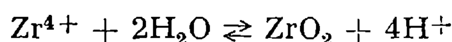
În combinațiile sale, zirconiul are numărul de oxidare patru; numai în rare cazuri are numere inferioare de oxidare (combinațiile respective sînt reducătoare).

Combinațiile de Zr(IV) sînt incolore. Sărurile neutre pot hidroliza în soluție apoasă formînd *săruri de zirconil*, $ZrOX_2$:



$$Zr^{4+} + H_2O \rightleftarrows [ZrO]^{2+} + 2H^+$$

Cînd hidroliza este completă precipită bioxidul de zirconiu, ZrO_2, sau hidratul acestuia:



$$Zr^{4+} + 2H_2O \rightleftarrows ZrO_2 + 4H^+$$

Bioxidul de zirconiu, ZrO_2, se obține ca o pulbere albă, prin calcinarea bioxidului de zirconiu hidratat sau a unor săruri oxigenate. Este o substanță dură, cu punct de topire foarte înalt (circa 2 700°C). Prin topire cu hidroxizi sau cu carbonați alcalini trece în așa-numiții „zirconați", care în realitate sînt oxizi metalici micști, ca și în cazul titanului.

Cînd este încălzit, bioxidul de zirconiu emite o lumină intensă, din care cauză a fost folosit pentru proiecții (lumină de zirconiu), cum și pentru baghetele din *lămpile Nernst*. (Acestea sînt formate dintr-un amestec de ZrO_2 și Y_2O_3 care, încălzit, conduce curentul electric, așa încît poate fi adus la incandescență.)

Datorită coeficientului de dilatare foarte mic și rezistenței față de agenții chimici la cald, bioxidul de zirconiu este întrebuințat la confecționarea unor creuzete refractare, la fabricarea sticlelor greu fuzibile, în industria ceramică etc. Avînd punct înalt de topire este folosit ca material de protecție pentru cuptoare în care se produc temperaturi înalte. Bioxidul de zirconiu poate fi utilizat în radiologie ca opacizant în locul sulfatului de bariu (pentru observarea căilor digestive), avînd capacitate de absorbție pentru raze X.

Bioxidul de zirconiu hidratat, $ZrO_2 . nH_2O$, este un precipitat alb, gelatinos, cu conținut variabil de apă și solubil în acizi diluați. Prin încălzire puternică pierde apa de hidratare trecînd în bioxid de zirconiu alb și dur.

HAFNIUL, Hf

Hafniul, numit în unele țări și *celțiu*, însoțește zirconiul în mineralele acestuia. El se extrage împreună cu zirconiul, sub formă de oxizi, care apoi se separă.

Metodele folosite recent pentru separarea hafniului de zirconiu se bazează pe *adsorbția selectivă* din soluții în care aceste elemente se găsesc

sub formă de ioni complecşi, sau pe *repartiţia selectivă între doi dizolvanţi* a unor complecşi de hafniu şi respectiv de zirconiu. De asemenea, rezultate bune pentru separarea lor se obţin prin metode cu schimbători de ioni.

Hafniul se aseamănă cu zirconiul, atît în stare metalică cît şi sub formă de combinaţii. Această asemănare este cauzată de faptul că atomii elementelor nu au numai aceeaşi configuraţie electronică, ci şi aproape aceleaşi raze atomice şi ionice.

Utilizările hafniului în tehnică sînt încă foarte reduse. El se foloseşte pentru confecţionarea unor filamente speciale şi în unele celule fotoelectrice.

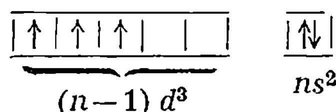
35

GRUPA A V-A SECUNDARĂ A SISTEMULUI PERIODIC

CARACTERIZAREA GRUPEI

Grupa a V-a secundară a sistemului periodic cuprinde elementele rare *vanadiu*, V, *niobiu*, Nb, şi *tantal*, Ta. Ca şi la elementele din grupele secundare a IV-a şi a III-a se continuă completarea cu un electron a penultimului strat electronic.

Atomii elementelor din grupa a V-a secundară au următoarea configurație electronică caracteristică :



Cei cinci electroni conferă elementelor grupei a V-a numărul de oxidare maxim cinci. Dar, ca şi elementele din grupa principală, elementele din grupa secundară pot apare şi cu numere inferioare de oxidare.

Întrucît la formarea legăturilor elementele pot interveni cu doi sau unul din electronii ns, cum şi cu cei trei electroni $(n - 1)d$, ele prezintă toate numerele de oxidare de la doi la cinci.

Tendința de a se manifesta în combinații cu numere de oxidare inferioare scade cu creşterea numărului atomic al elementelor.

Compuşii elementelor grupei sînt paramagnetici şi diferit colorați, mai ales în cazul vanadiului.

Din comportarea acestor elemente se observă că :

— la numere inferioare de oxidare, ele au funcție de metal, formînd cationi a căror stabilitate descreşte de la vanadiu la tantal (vanadiul manifestă tendința să formeze în locul cationilor simpli, cationi complecşi VO^+ şi VO^{2+}) ;

— la numere superioare de oxidare, ele manifestă caracter nemetalic, formînd combinații covalente (ca şi elementele grupei a V-a principale).

O dată cu creşterea numărului de ordine descreşte caracterul nemetalic al elementelor; astfel, acidul vanadic, H_3VO_4, este un acid slab, din care cauză formează cu uşurinţă poliacizi, iar acizii niobic şi tantalic sînt şi mai slabi decît acidul vanadic (mai slabi decît acidul carbonic).
Proprietăţile fizice ale elementelor din grupa a V-a secundară sînt arătate în tabela 47.

Tabela 47

Caracteristicile elementelor din grupa a V-a secundară a sistemului periodic

Caracteristici	Vanadiu V	Niobiu Nb	Tantal Ta
Numărul atomic	23	41	73
Configuraţia electronică exterioară	$3d^3 4s^2$	$4d^4 5s^1$	$5d^3 6s^2$
Masa atomică	50,942	90,906	180,948
Densitatea (s), g/cm³	6,1	8,4	16,6
Punctul de topire, °C	1 900	2 415	2 996
Punctul de fierbere, °C	3 450	3 300	5 425
Potenţialul de ionizare, eV	6,74	6,77	6,00
Electronegativitatea (Pauling)	1,6	1,6	1,5
Raza de covalenţă, Å	1,17	1,37	1,37
Raza ionică [1]) (pt. X^{5+}), Å	0,59	0,70	0,73

[1]) Rază teoretică

Vanadiul, niobiul şi tantalul sînt metale cu aspect argintiu, care cristalizează în sistemul cubic, avînd reţele cubice centrate intern, ca şi metalele alcaline. Sînt foarte rezistente faţă de agenţii chimici. Pot absorbi cantităţi mari de hidrogen pe care îl cedează la temperaturi înalte.

VANADIUL, V

Vanadiul se găseşte mult răspîndit în natură (0,02 %), deşi în concentraţii mici. Dintre mineralele importante pentru obţinerea vanadiului trebuie menţionat *patronitul*, o sulfură de vanadiu cu conţinut variabil de sulf, *vanadinitul*, $Pb_5(VO_4)_3Cl$, şi *carnotitul*, un vanadat de potasiu şi uranil, $K(UO_2).VO_4.\frac{3}{2}H_2O$. Cantităţi mici de vanadiu se găsesc şi în unele minereuri de plumb, cupru şi fier.

Ţări bogate în minereuri de vanadiu sînt: Peru, Rodezia, America de Nord, Mexic etc.

Pentru obţinerea vanadiului din minereuri, acestea se topesc în cuptoare împreună cu un fondant; vanadiul trece în zgură, care este prelucrată mai departe. Întrucît prepararea vanadiului pur prezintă greutăţi, deoarece reducătorii obişnuiţi în metalurgie — cărbunii — reduc mineralul numai pînă la monoxid de vanadiu, VO, din zgură se prepară direct aliajul

de vanadiu cu fier, *ferovanadiul* (fie în cuptor electric, fie pe cale aluminotermică).

Vanadiul de înaltă puritate se obține din iodură de vanadiu, prin descompunere pe filament incandescent (după metoda van Arkel și de Boer).

Vanadiul este un metal dur, cu aspect de oțel, care se poate prelucra bine. Are punct de topire înalt; acesta poate fi crescut prin adaosuri mici de carbon (interstițial). De exemplu, vanadiul conținînd 10% C se topește la circa 2 700°C. Metalul pur se aseamănă cu titanul. În stare compactă, nu este atacat de aer, apă și agenți alcalini, dar este atacat de acizi oxidanți (apa regală, acidul azotic și acidul sulfuric concentrat). Sub formă de pulbere, vanadiul arde în oxigen formînd pentoxid de vanadiu, V_2O_5. Cu azotul formează nitrura VN; prin topire cu siliciu în cuptor electric rezultă siliciurile de vanadiu, V_2Si și VSi_2, foarte dure și rezistente. Cu carbonul, la temperatură ridicată, formează carburile de vanadiu, V_2C și VC, care se caracterizează printr-o duritate mai mare decît 9. De asemenea, ca și titanul, vanadiul adăugat aliajelor de fier, are rol de dezoxidant.

Vanadiul avînd proprietatea de a mări duritatea, maleabilitatea și rezistența la lovire a oțelurilor sau fontelor cu care se aliază, este întrebuințat mai ales în industria motoarelor de aviație și automobile, în apaate pentru temperatură și presiune mare, la confecționarea cazanelor rentru abur supraîncălzit, a blindajelor, arcurilor etc.

COMBINAȚIILE VANADIULUI

Vanadiul formează cu oxigenul mai mulți oxizi: VO — *monoxidul de vanadiu* sau *oxidul de vanadiu* (II), V_2O_3 — *trioxidul de vanadiu* sau *oxidul de vanadiu* (III), VO_2 — *bioxidul de vanadiu* sau *oxidul de vanadiu* (IV), V_2O_5 — *pentoxidul de vanadiu* sau *oxidul de vanadiu* (V), care reprezintă cele patru grade de oxidare cu care poate apare vanadiul în combinațiile sale. La acești oxizi, pe măsura creșterii numărului de oxidare, caracterul acid se accentuează în dauna caracterului bazic; monoxidul de vanadiu este un oxid bazic, bioxidul de vanadiu are caracter amfoter, iar pentoxidul de vanadiu este o anhidridă acidă.

Oxizii vanadiului au activitate catalitică în reacții de oxidare, din care cauză sînt întrebuințați în industrie.

De la fiecare din oxizi derivă diferite combinații. Combinațiile vanadiului se transformă cu ușurință unele în altele și au colorații variate.

Prin reducerea compușilor vanadiului (V) cu zinc, în mediu acid, sau cu amalgam de sodiu, în absența aerului, se pot obține soluții colorate în violet, în care vanadiul se găsește ca ion V^{2+}. Acest ion se caracterizează prin puterea reducătoare, asemănîndu-se cu ionul Cr^{2+}; soluțiile sale absorb cu mare ușurință oxigenul din aer.

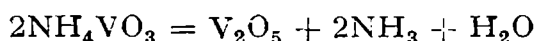
La o reducere mai moderată a compușilor vanadiului (V) sau prin oxidarea compușilor ionului V^{2+}, se obțin compuși ai vanadiului (III). Aceștia pot conține fie cationul V^{3+}, fie cationul complex $[VO]^+$. Soluțiile

lor sînt verzi şi au de asemenea putere reducătoare, dar mai slabă decît cele care conţin ionul V^{2+}. La aceste numere de oxidare corespund alaunii şi sărurile complexe (similare celor ale Cr^{3+} şi Mn^{3+}).

Compuşii vanadiului (IV) conţin în soluţie cationul complex *pervanadil*, $[VO]^{2+}$. Soluţiile lor au culoare albastră. Sărurile au putere reducătoare slabă, aşa încît pot fi păstrate la aer.

Dintre compuşii vanadiului, cei mai importanţi sînt aceia ai vanadiului (V). Mulţi din ei sînt izomorfi cu compuşii fosforului şi arsenului.

Pentoxidul de vanadiu, V_2O_5, se obţine în mod obişnuit prin calcinarea aşa-numitului metavanadat de amoniu :



$$2NH_4VO_3 = V_2O_5 + 2NH_3 + H_2O$$

Este o pulbere de culoare roşie-portocalie, care se topeşte la circa 650°C. Este foarte toxic. Are caracter de agent slab de oxidare. Pentoxidul de vanadiu este puţin solubil în apă (circa 0,007 g/l) formînd soluţii galben deschise de acizi vanadici. Deşi are caracter mai mult acid şi deci este solubil în baze, pentoxidul de vanadiu se dizolvă şi în acizi.

În soluţiile rezultate prin tratarea pentoxidului de vanadiu cu baze, în funcţie de *p*H se găsesc diferite specii de vanadaţi hidrataţi. Gradul lor de hidratare nu este însă bine cunoscut, din care cauză se obişnuieşte să fie notaţi cu cea mai simplă formulă posibilă, fără apă de hidratare.

Cînd soluţiile sînt puternic bazice se formează ioni de vanadat, VO_4^{3-}. Pe măsură ce scade bazicitatea rezultă specii dinucleare şi trinucleare care se notează $[V_2O_6(OH)]^{3-}$ şi $[V_3O_9]^{3-}$. Cînd *p*H-ul este sub circa 6,8 precipită V_2O_5 hidratat.

„Vanadaţii" solizi pot fi cristalizaţi din soluţie la un *p*H mai mare. Ei au o varietate de compoziţie ca, de exemplu, $M_3^IV_5O_{14}$, $M_4^IHV_5O_{15}$; structurile lor nu sînt cunoscute.

La tratarea pentoxidului de vanadiu cu acizi rezultă specii complexe dintre care cele mai probabile sînt decanucleare, $[H_nV_{10}O_{23}]^{(6+n)}$. Cînd *p*H-ul este mic (1 — 2) se formează mai mult ionul pervanadil, VO_2^+.

Pentoxidul de vanadiu are acţiune catalitică, din care cauză este folosit în multe reacţii de oxidare, la fabricarea acidului sulfuric etc.

NIOBIUL, Nb şi TANTALUL, Ta

Niobiul (numit în unele ţări şi *columbiu*) şi tantalul apar în natură în concentraţii mici, în amestecuri izomorfe de niobat de fier, $Fe(NbO_3)_2$, şi tantalat de fier, $Fe(TaO_3)_2$, care poartă numele de *niobit* (sau *columbit*) sau *tantalit*, după cum predomină unul din elemente. Uneori se găsesc în amestec cu pămînturi rare.

Cele mai bogate zăcăminte de niobiu şi tantal (zăcăminte de *loparit*) se găsesc în S.U.A., Finlanda, Congo, Australia şi U.R.S.S.

Pentru obţinerea compuşilor acestor metale, minereul se supune unei topituri alcaline (cu sulfat de potasiu); oxizii de niobiu şi tantal rămîn sub formă de reziduu insolubil în apă. Prin tratare cu acid fluorhidric sînt transformaţi în fluoruri complexe, solubile, care apoi se supun unei cristalizări fracţionate sau se supun electrolizei în stare topită în vederea reducerii la metale.

Niobiul este un metal cenuşiu, lucios, mai puţin maleabil decît tantalul şi cu punct de fierbere mai scăzut; de aceea, la calcinare în vid, niobiul se pulverizează. Este stabil la aer; încălzit peste 900°C arde transformîndu-se în Nb_2O_5. Nu este atacat decît de acidul fluorhidric şi de hidroxizii alcalini în stare topită, cum şi de azotatul de potasiu topit. Acizii oxidanţi îl pasivizează.

Un adaos de 1—4 % Nb în oţeluri le îmbunătăţeşte considerabil rezistenţa la temperaturi înalte. Oţelurile cu niobiu sînt folosite pentru construcţia de cazane de înaltă presiune şi pentru piese industriale care sînt supuse temperaturilor ridicate.

Tantanul se aseamănă mult cu niobiul ca proprietăţi. El se caracterizează prin duritate, maleabilitate, punct de topire foarte înalt şi o mare rezistenţă faţă de agenţii chimici. Este atacat numai de acidul fluorhidric şi, în mai mică măsură, de hidroxizi alcalini în stare topită. La temperaturi înalte şi în stare fin divizată reacţionează cu clorul, oxigenul etc.

Datorită proprietăţilor sale mecanice şi rezistenţei sale chimice, tantalul este potrivit pentru confecţionarea de aparate şi ustensile de chirurgie (contactul tantalului nu irită ţesutul viu), cu tendinţa de a înlocui platina, care este mai scumpă, pentru filiere de mătase artificială şi, mai ales, pentru tuburi electronice.

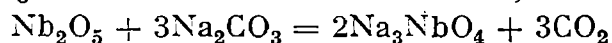
În ultimul timp, tantalul a început să fie întrebuinţat pentru fabricarea electrozilor din redresoarele de curent alternativ. Aliaje de cupru şi tantal înlocuiesc uneori aurul şi sînt folosite pentru rezistenţa lor faţă de agenţii chimici.

În combinaţiile lor, niobiul şi tantalul sînt predominant pentavalenţi şi manifestă caracter slab nemetalic.

Dintre combinaţiile niobiului şi tantalului, mai importante pentru tehnică sînt carburile, care, datorită durităţii lor foarte mari şi temperaturii înalte de topire, se pot folosi pentru confecţionarea unor unelte pentru aşchiere rapidă.

Pentoxizii de niobiu, Nb_2O_5, **şi de tantal** Ta_2O_5, sînt pulberi albe obţinute prin deshidratarea acizilor „niobic“ sau „tantalic“ sau prin prăjirea unor compuşi ai acestor metale (de exemplu sulfurile) în exces de oxigen. Sînt substanţe relativ inerte; solubilizarea lor se face prin topire cu hidroxizi sau cu carbonaţi alcalini sau prin tratare cu acid fluorhidric concentrat. Nu sînt atacaţi de alţi acizi.

Prin topirea Nb_2O_5 cu carbonat de sodiu se obţine un ortoniobat de sodiu:



$$Nb_2O_5 + 3Na_2CO_3 = 2Na_3NbO_4 + 3CO_2$$

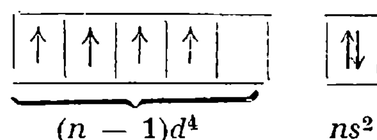
La tratarea acestuia cu apă se obţine un reziduu, dar nu de ortoniobat, ci de metaniobat, $NaNbO_3$. Se cunosc şi alţi niobaţi, de exemplu de fier, mangan etc., avînd compoziţia $M^{I}(NbO_3)_2$. Ei nu conţin însă ioni de „niobat”, ci sînt oxizi micşti de metale. La neutralizarea soluţiilor alcaline de niobaţi şi tantalaţi [sau la tratarea halogenilor de Nb(V) şi Ta(V) cu apă] se obţin precipitate gelationase de acizi „niobic“ şi „tantalic“. Acestea sînt de fapt pentoxizi hidrataţi şi se dizolvă în baze tari sau acid fluorhidric.

36

GRUPA A VI-A SECUNDARĂ A SISTEMULUI PERIODIC

CARACTERIZAREA GRUPEI

Elementele *crom*, Cr, *molibden*, Mo, și *wolfram*, W, formează grupa a VI-a secundară a sistemului periodic. Atomii lor au configurația electronică caracteristică :



Cei șase electroni conferă elementelor grupei numărul maxim de oxidare, șase, ca de exemplu în oxizii superiori, XO_3.

Elementele grupei a VI-a secundare avînd, ca și alte elemente de tranziție, electroni *d* în penultimul strat electronic, pot manifesta mai multe grade de oxidare, cuprinse între 2 și 6, atît pare cît și impare.

Compușii acestor elemente sînt paramagnetici (v. ,,Propietățile metalelor") și colorați, mai ales cei ai cromului.

Ca și în cazul grupelor secundare a V-a și a IV-a, se observă că :

— la numere inferioare de oxidare elementele formează combinații ionice în care au rol de cation, pe cînd la numere superioare de oxidare elementele manifestă caracter nemetalic, formînd compuși covalenți;

— pe măsura creșterii masei atomice scade stabilitatea ionilor în care elementele au numere inferioare de oxidare;

— de asemenea, pe măsura creșterii masei atomice, caracterul nemetalic al elementelor grupei slăbește repede ; astfel, oxoacizii de tipul H_2XO_4 sînt din ce în ce mai slabi, din care cauză pot condensa formînd poliacizi.

Prin ansamblul proprietăților lor, molibdenul și wolframul sînt foarte asemănători, depărtîndu-se în oarecare măsură de crom, caracteristică întîlnită și în grupa a V-a secundară (niobiu-tantal), cum și în a IV-a secundară (zirconiu-hafniu).

Proprietăţile fizice ale elementelor grupei a VI-a secundare sînt arătate în tabela 48. Se observă punctele foarte înalte de topire şi de fierbere ale acestor metale.

Tabela 48

Caracteristicile elementelor din grupa a IV-a secundară a sistemului periodic

Caracteristici	Crom Cr	Molibden Mo	Wolfram W
Numărul atomic	24	42	74
Configuraţia electronică exterioară	$3d^5\ 4s^1$	$4d^5\ 5s^1$	$5d^4\ 6s^2$
Masa atomică	51,996	95,94	183,85
Densitatea (s), g/cm³	7,19	10,20	19,30
Punctul de topire, °C	1875	2610	3410
Punctul de fierbere, °C	2665	5560	5930
Potenţialul de ionizare, eV	6,76	7,18	7,98
Electronegativitatea (Pauling)	1,6	1,8	1,7
Raza de covalenţă, Å	1,16	1,31	1,32
Raza ionică (pt. X^{6+}), Å	0,52	0,62	0,68

Cu oxigenul, elementele grupei formează mai mulţi oxizi, dintre care oxidul superior este de tipul XO_3. Caracteristică este capacitatea trioxizilor de a forma săruri cu oxizi bazici. Tăria acizilor derivaţi de la trioxizi scade cu creşterea numărului atomic.

Cu cît elementele au numere inferioare de oxidare, cu atît hidroxizii lor au caracter mai accentuat bazic.

Cromaţii, molibdaţii şi wolframaţii au compoziţie similară sulfaţilor.

La elementele acestor grupe se mai observă tendinţa de a forma combinaţii care conţin mai mulţi echivalenţi de anhidridă acidă la un echivalent de anhidridă bazică, adică pot forma săruri de *poliacizi*. Astfel, cromul, în afară de cromaţi, $M^I_2CrO_4$, adică $M^I_2O \cdot CrO_3$, mai formează *policromaţi*; la molibden şi wolfram se cunosc de asemenea *polimolibdaţi*, respectiv *poliwolframaţi*.

O caracteristică a acestor elemente este formarea unor combinaţii complexe. Astfel, cromul(III) poate adiţiona amoniac sau derivaţi ai acestuia formînd ammine; molibdenul şi wolframul, sub formă de anioni MoO_4^{2-} sau WO_4^{2-} (respectiv $Mo_3O_{10}^{2-}$ sau $W_3O_{10}^{2-}$), se pot adiţiona fosforului din acidul fosforic sau siliciului din acidul silicic sau borului din acidul boric, formînd *heteropoliacizii* respectivi.

Cromul, molibdenul şi wolframul se combină, la temperaturi înalte, cu halogenii, fosforul, carbonul, siliciul şi borul; nu formează combinaţii

cu hidrogenul. Aceste metale formează cu oxidul de carbon combinații cu compoziția $M^{VI}(CO)_6$, numite *hexacarbonili*, cristale incolore, insolubile în apă, dar solubile în benzen.

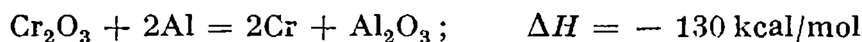
Cromul, molibdenul și wolframul, datorită proprietăților lor, sînt folosiți la alierea oțelurilor, cărora le imprimă calități mecanice și anticorosive.

CROMUL, Cr

Răspîndire în natură. Cromul se găsește răspîndit în natură sub formă de combinații, mai ales sub formă de *cromit*, $FeO.Cr_2O_3$, și de *crocoiză*, $PbCrO_4$. De multe ori cromul însoțește aluminiul în mineralele acestuia.

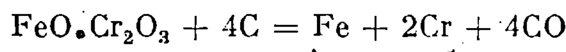
Zăcăminte importante de cromit sînt în U.R.S.S. (Urali), Africa de Sud, America de Nord, Asia Mică, Ungaria etc. La noi în țară există zăcăminte de cromit lîngă Dunăre, în Banat.

Preparare. Cromul pur se obține din oxid de crom prin aluminotermie :



$$Cr_2O_3 + 2Al = 2Cr + Al_2O_3; \qquad \Delta H = -130 \text{ kcal/mol}$$

De obicei, în tehnică se folosește ca materie primă cromitul, deoarece nu se urmărește obținerea metalului pur, ci a aliajului său cu fierul, *ferocromul*. În acest scop, cromitul se reduce cu cărbune, în cuptoare electrice :



$$FeO.Cr_2O_3 + 4C = \underbrace{Fe + 2Cr} + 4CO$$

Proprietăți. Cromul este un metal alb-argintiu, foarte dur, însă fărîmicios; are un punct de topire înalt. Se poate lustrui bine obținîndu-se o suprafață argintie foarte strălucitoare. În stare compactă este de o deosebită rezistență la agenții atmosferici și la oxidare, chiar la temperaturi mai ridicate. Nu arde în oxigen decît la temperaturi peste 2 000°C. La temperaturi înalte se combină direct cu halogenii, sulful, azotul, carbonul, siliciul și cu unele metale. Cromul este atacat de acidul clorhidric sau de acidul sulfuric diluat. Față de acidul azotic și apa regală cromul devine pasiv din cauza formării unui strat de oxid insolubil în acizi.

Din cauza poziției lui în seria tensiunilor electrochimice, cromul poate înlocui multe metale din soluțiile sărurilor lor, de exemplu cuprul, staniul, nichelul. Tot din această cauză poate descărca ioni de hidrogen, de unde rezultă activitatea lui față de acizi. În stare pasivă însă, cromul este mult deplasat spre dreapta în seria tensiunilor, astfel încît se comportă ca un metal nobil.

În stare fin divizată, cromul este mult mai activ; se aprinde cu ușurință în aer și este atacat puternic de acizi.

Întrebuințări. Cromul se întrebuințează pentru acoperirea altor metale cu un strat fin de crom, făcîndu-le rezistente față de agenții atmosferici și chimici și în același timp atrăgătoare ca aspect. Depunerea stratului de crom peste alte metale se face prin electroliză și poartă numele de *cromaj* sau *cromare*.

Cel mai mult este întrebuințat cromul pentru obținerea unor oțeluri speciale caracterizate prin mare rezistență și duritate, folosite pentru

construirea ustensilelor sau pieselor de mașini foarte solicitate, de exemplu bile pentru rulmenți. (La fabricarea oțelurilor speciale, — inoxidabile —, nu se adaugă crom pur, ci ferocrom, cu 50—70 % Cr și un procent cît mai mic de carbon.)

Uneori, în compoziția oțelurilor cu crom se mai adaugă și un al treilea metal, de exemplu nichel, wolfram sau molibden. Asemenea oțeluri ternare sînt rezistente la coroziune; de aceea se folosesc la construcția de aparate și rezervoare în industria chimică.

În industria electrotehnică se folosesc rezistențe electrice pentru cup- făcute dintr-un aliaj de Fe-Ni-Cr, numit *nichel-crom* (sau *nicrom*).

COMBINAȚIILE CROMULUI

În combinațiile sale, cromul poate manifesta mai multe numere de oxidare (tabela 49).

Tabela 49

Combinațiile cromului

Număr de oxidare	Oxizi		Hidroxizi	Ioni în soluție	
	Formulă	Caracter	Formulă	Formulă	Culoare
+2	CrO	bazic		Cr^{2+}	albastră
+3	Cr_2O_3	amfoter	$Cr_2O_3 \cdot xH_2O$	$\begin{cases} Cr^{3+} \\ [CrO_2]^- \end{cases}$	verde sau violetă
+6	CrO_3	acid	H_2CrO_4	$[CrO_4]^{2-}$	galbenă

Numărul de oxidare maxim +6 corespunde poziției elementului în sistemul periodic. Numerele de oxidare +2 și +3 sînt datorite participării unuia sau a doi electroni din nivelul $3d$, în afara electronului $4s^1$. În puține cazuri, cromul poate forma combinații în care manifestă numerele de oxidare +5 și +4; foarte rar poate avea numărul de oxidare +1.

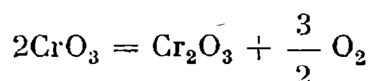
Cromul (VI), care există numai în specii ca CrO_3, CrO_4^{2-} și CrO_2F_2, este puternic oxidant.

Cu elemente din grupa VI-a principală, cromul se aseamănă prin aciditatea trioxidului. Starea cea mai stabilă și importantă este Cr(III).

COMBINAȚIILE CROMULUI CU OXIGENUL

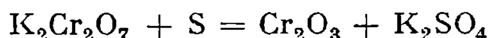
OXIZII CROMULUI

Oxidul de crom(III) sau *oxidul cromic*, Cr_2O_3, este cea mai stabilă combinație a cromului. Se obține fie prin descompunerea termică a anhidridei cromice:



$$2CrO_3 = Cr_2O_3 + \frac{3}{2} O_2$$

fie prin calcinarea unui amestec de bicromat alcalin cu sulf sau cu cărbune :



$$K_2Cr_2O_7 + S = Cr_2O_3 + K_2SO_4$$

Este o pulbere verde, insolubilă în apă. Se dizolvă în diferite topituri, dîndu-le culoarea verde caracteristică (de exemplu smaragdul este colorat în verde de către oxidul cromic).

Prin topirea oxidului cromic cu oxizii unor metale, de obicei bivalente, mai puternic bazice, se obțin combinații cristaline, oxizi metalici micști de compoziție $M^{II}O.Cr_2O_3$ (care înainte au fost considerate cromați(III) și notați $M^{II}[CrO_2]_2$. Ei au structura cristalină a *spinelilor*. Cel mai important reprezentant este *cromitul*, $FeO.\ Cr_2O_3$.

Oxidul de crom are întrebuințări ca pigment verde (sub numele de *verde de crom*), la imprimarea biletelor de bancă, în industria sticlei, ceramicii cernelurilor, vopselelor etc. (culorile de verde de crom au rezistență mare la agenții atmosferici și la schimbări de temperatură).

Oxidul de crom(III) hidratat, $Cr_2O_3.xH_2O$, uzual numit hidroxid cromic, se obține dacă se tratează soluția unei sări de Cr(III) cu ioni OH^-. Este un precipitat albastru-cenușiu, care are proprietățile unui gel și poate forma soluții coloidale. El reacționează cu acizi formînd săruri cromice $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$, cum și cu hidroxizi alcalini formînd săruri ce conțin cromul drept component anionic. Prin urmare, oxidul cromic hidratat este amfoter, ca și hidroxidul de aluminiu.

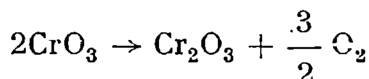
Oxidul de crom sau *trioxidul de crom* (VI), CrO_3, se obține prin tratarea cromaților sau bicromaților alcalini cu acid sulfuric concentrat :



$$K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2CrO_3 + H_2O$$

sub formă de cristale prismatice de culoare roșie închisă.

Trioxidul de crom este foarte higroscopic ; se dizolvă cu ușurință în apă. Prin încălzire puternică, trioxidul de crom se descompune în oxid cromic și oxigen :



$$2CrO_3 \rightarrow Cr_2O_3 + \frac{3}{2}O_2$$

Este deci un oxidant puternic. Puterea oxidantă a trioxidului de crom este atît de mare, încît dacă vine în contact cu alcool sau eter, le aprinde.

Prin tratarea trioxidului de crom cu acid clorhidric rezultă *clorura de cromil*, CrO_2Cl_2 :



$$CrO_3 + 2HCl = CrO_2Cl_2 + H_2O$$

un lichid de culoare roșie, care este un puternic agent de oxidare.

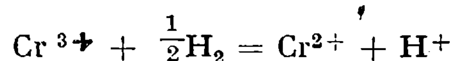
Trioxidul de crom este foarte toxic (ca și acizii cromici și sărurile lor).

Soluțiile lui colorează pielea în cafeniu, întărind-o apoi ; pe această acțiune se bazează întrebuințarea lui pentru prepararea secțiunilor pentru studii microscopice sau preparate anatomice, cum și la tăbăcirea rapidă a pieilor.

ALTE COMBINAŢII ALE CROMULUI

COMBINAŢIILE CROMULUI (II)

Combinaţiile cromului (II) se obţin prin reducerea combinaţiilor cromului(III), de exemplu cu zinc în soluţie acidă :



$$Cr^{3+} + \frac{1}{2}H_2 = Cr^{2+} + H^+$$

sau prin oxidarea cromului metalic, de exemplu, prin tratare cu acizi :



$$Cr + 2H^+ = Cr^{2+} + H_2$$

Soluţiile combinaţiilor de crom(II) sînt colorate în albastru-azur ; sărurile anhidre de crom(II) au alte culori.

Combinaţiile cromului(II) prezintă asemănări cu combinaţiile elementelor de tranziţie vecine : mangan(II), fier(II), cobalt(V), nichel(II). Ele sînt însă mai puţin stabile şi mai puternic reducătoare. Astfel, în contact cu aerul trec imediat în combinaţii ale cromului (III). Această trecere are loc chiar în soluţii apoase.

Pentru puterea lor reducătoare sînt folosite în industria coloranţilor.

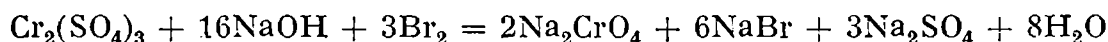
COMBINAŢIILE CROMULUI (III)

Combinaţiile cromului(III) derivă de la oxidul cromic, Cr_2O_3, care are caracter amfoter. Ele manifestă tendinţă accentuată să formeze complecşi, din care cauză de multe ori în soluţii nu dau reacţiile caracteristice ionilor Cr^{3+}. Aceşti ioni, în soluţii diluate, se găsesc sub formă hidratată. Din moleculele de apă legate în ionul complex, şase molecule sînt mai strîns legate de ionul central şi de acea sărurile care cristalizează din soluţie au compoziţia $[Cr(H_2O)_6]X_3$. Ele sînt colorate violet.

Sărurile ionului Cr^{3+} hidratate au multe asemănări cu sărurile aluminiului : formează alauni, hidrolizează în soluţie apoasă, tind să formeze complecşi în care au numărul de coordinaţie şase etc.

Cauza acestei asemănări este valenţa identică, cum şi dimensiunea foarte apropiată a razei ionice (la Cr^{3+} = 0,65 Å ; la Al^{3+} = 0,57 Å).

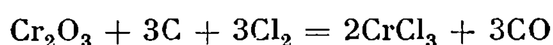
Sărurile cromului(III) în soluţie alcalină pot fi oxidate cu uşurinţă de către clor, brom, hipocloriţi, apă oxigenată etc., formînd cromaţi. Astfel, dacă o soluţie de sulfat de crom, alcalinizată cu o soluţie de hidroxid de sodiu în exces (pînă la dispariţia precipitatului de hidroxid cromic), se tratează cu o cantitate mică de apă de brom, soluţia devine galbenă din cauza formării cromatului de sodiu :



$$Cr_2(SO_4)_3 + 16NaOH + 3Br_2 = 2Na_2CrO_4 + 6NaBr + 3Na_2SO_4 + 8H_2O$$

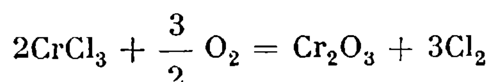
Clorura de crom(III) sau *clorura cromică*, $CrCl_3$, se poate obţine în stare anhidră trecînd un curent de clor peste crom metalic încălzit sau

peste un amestec de oxid cromic și cărbune:



$$Cr_2O_3 + 3C + 3Cl_2 = 2CrCl_3 + 3CO$$

Este o substanță cristalină de culoare roșie-violetă, care prin calcinare la aer trece în oxid cromic:



$$2CrCl_3 + \frac{3}{2} O_2 = Cr_2O_3 + 3Cl_2$$

În apă și alcool este insolubilă la rece. La fierbere și în prezența unui adaos de reducător (de exemplu de $CrCl_2$) se dizolvă energic în apă, cu dezvoltare de căldură; soluția obținută este de culoare verde. Prin evaporare se separă cristale de culoare verde închisă de clorură cromică hidratată, care are compoziția $[CrCl_2(H_2O)_4]Cl \cdot 2H_2O$.

Dacă în soluția clorurii cromice (sau a unei alte sări cromice) se introduce un curent de acid clorhidric gazos, la temperaturi sub 0°C, precipită o clorură cromică de culoare albastră-violetă, care are compoziția $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$.

Se mai cunoaște o clorură cromică hidratată, intermediară, și anume $[CrCl(H_2O)_5] \cdot Cl_2H_2O$, de culoare verde deschisă.

Cele trei cloruri cromice sînt *izomeri de hidratare* (v. „Combinații complexe").

De la clorura de crom (III) se mai cunosc un număr mare de combinații complexe.

Sulfatul de crom (III) sau *sulfatul cromic* se cunoaște atît sub formă anhidră, $Cr_2(SO_4)_3$, o pulbere de culoare roz, solubilă în apă numai în prezența unui reducător, cît și sub formă hidratată, $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, de culoare violetă.

Prin încălzire, soluțiile violete devin verzi; se formează hidrați mai săraci în apă de hidratare. Ca și în cazul clorurilor, acești sulfați cromici se deosebesc între ei nu numai după culoare, ci și prin reacții; ei sînt hidrați izomeri. Astfel, sulfatul de culoare violetă conține toți radicalii sulfat legați ionogen: $[Cr(H_2O)_6]_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$. (Ei precipită în întregime ca sulfat de bariu la tratarea soluției de sulfat cromic cu clorură de bariu.)

Alaunul de crom, $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, se obține prin reducerea bicromatului de potasiu. Ca și alaunul de aluminiu, cristalizează în octaedre, dar este de culoare violetă închisă. Este solubil în apă. Alaunul de crom este utilizat în tăbăcărie (la tăbăcirea pieilor cu crom) și în imprimeria textilă (ca mordant).

Amminele cromului sînt săruri complexe în care de ionul central de crom(III) sînt legate șase molecule de amoniac, $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$, formînd ionul de hexaamminocrom (III). Legarea moleculelor de amoniac de atomul central de crom se face coordinativ. Din cauza acestei legături puternice, ionul de hexaamminocrom (III) se menține în soluție; numai după un timp moleculele de amoniac sînt înlocuite treptat cu molecule de apă, pînă cînd, în final, rezultă ionul de hexaacvocrom (III), $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$. De aceea există o gamă întreagă de complecși, cu compoziția intermediară între $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ și $Cr(H_2O)_6]^{3+}$.

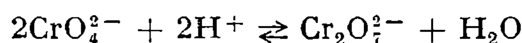
De asemenea se cunosc complecși ai cromului în care o parte din grupele NH_3 sînt înlocuite cu H_2O și altă parte cu radicali acizi, grupe OH, apoi cu amine, piridină, alcooli, fenoli etc. Există și complecși ce conțin mai mulți atomi centrali de crom (uniți între ei prin grupe OH). Numărul combinațiilor complexe derivate de la cromul (III) este de aceea foarte mare (peste 2 000).

COMBINAȚIILE CROMULUI (VI)

Combinațiile cromului (VI) derivă de la trioxidul de crom, CrO_3, care este o anhidridă acidă.

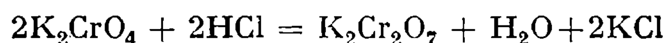
Acizii cromici nu s-au putut separa încă; ei se cunosc numai în soluție apoasă. Sărurile lor se cunosc însă în stare liberă.

Cromații, mai exact cromații(VI), corespund formulei generale $M_2^ICrO_4$. Ei sînt de culoare galbenă, spre deosebire de *bicromați*, $M_2^ICr_2O_7$, care sînt de culoare portocalie; se mai cunosc *tricromații*, $M_2^ICr_3O_{10}$, care sînt de culoare roșie și tetracromații, $M_2^ICr_4O_{14}$, care sînt bruni. Cromații alcalini sînt solubili în apă, spre deosebire de cromații de plumb și ai altor metale grele [analog cu combinațiile sulfului(VI)]. Soluțiile de cromați și bicromați pot exista într-un echilibru care poate fi deplasat într-un sens sau altul:



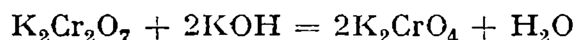
$$2CrO_4^{2-} + 2H^+ \rightleftarrows Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$

Adăugarea unui acid mărește concentrația ionilor H^+ și conduce reacția spre dreapta, de exemplu:



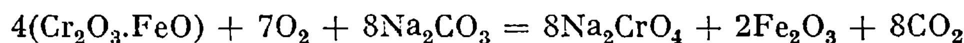
$$2K_2CrO_4 + 2HCl = K_2Cr_2O_7 + H_2O + 2KCl$$

Adăugarea unei baze leagă ionii H^+ și conduce reacția spre stînga, de exemplu:



$$K_2Cr_2O_7 + 2KOH = 2K_2CrO_4 + H_2O$$

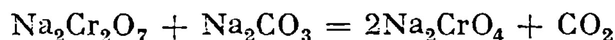
În industrie, ca materie primă pentru prepararea cromaților se folosește *cromitul*. Acesta se calcinează cu un amestec de var și carbonat de sodiu, la 1100—1300 °C:



$$4(Cr_2O_3.FeO) + 7O_2 + 8Na_2CO_3 = 8Na_2CrO_4 + 2Fe_2O_3 + 8CO_2$$

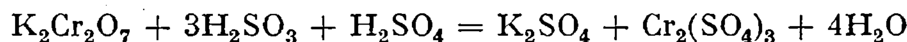
Varul adăugat servește pentru realizarea porozității produsului ce trebuie supus calcinării.

Prin tratarea bicromaților cu un carbonat alcalin se obțin cromații respectivi:



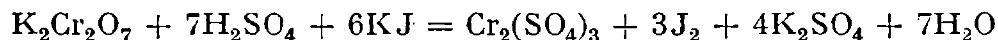
$$Na_2Cr_2O_7 + Na_2CO_3 = 2Na_2CrO_4 + CO_2$$

Bicromații în soluții acide fiind agenți de oxidare puternici pot oxida, de exemplu, sulful din acidul sulfuros:



$$K_2Cr_2O_7 + 3H_2SO_3 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 4H_2O$$

sau iodul din iodura de potasiu:

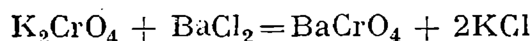


$$K_2Cr_2O_7 + 7H_2SO_4 + 6KJ = Cr_2(SO_4)_3 + 3J_2 + 4K_2SO_4 + 7H_2O$$

Cromații în soluție bazică sînt agenți de oxidare mai slabi.

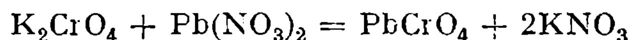
În reacțiile de oxidare a diferitelor substanțe, cromul de la numărul de oxidare +6 este redus la numărul de oxidare +3.

Prin tratarea soluțiilor unui cromat sau bicromat alcalin cu soluțiile unor săruri de metale grele se obțin de multe ori precipitate colorate. Astfel, cu o soluție de clorură de bariu se formează un precipitat galben de *cromat de bariu*:



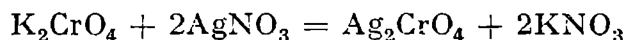
$$K_2CrO_4 + BaCl_2 = BaCrO_4 + 2KCl$$

Cu o soluție de azotat de plumb se formează un precipitat galben de *cromat de plumb* :



$$K_2CrO_4 + Pb(NO_3)_2 = PbCrO_4 + 2KNO_3$$

Cu o soluție de azotat de argint se formează un precipitat roșu închis de *cromat de argint* :



$$K_2CrO_4 + 2AgNO_3 = Ag_2CrO_4 + 2KNO_3$$

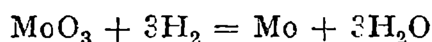
Cromații metalelor grele sînt utilizați ca pigmenți de crom. Astfel, *galbenul de crom* este cromatul neutru de plumb, $PbCrO_4$; *roșul de crom* este un cromat bazic de plumb, $PbCrO_4.Pb(OH)_2$; *portocaliul de crom* este un amestec de cromat neutru și cromat bazic de plumb ; *galbenul de zinc* este o sare dublă de cromat de zinc și bicromat de potasiu, $3ZnCrO_4.K_2Cr_2O_7$. Pigmenții de crom sînt rezistenți la aer și umiditate și au o bună putere de acoperire. Sînt însă toxici.

Bicromații se utilizează în tăbăcirea rapidă cu crom, ca oxidanți în chimia organică, în pirotehnie (ca înlocuitori ai cloratului de potasiu), la înălbirea uleiurilor și cerurilor, la prepararea gelatinei cu crom pentru zincografie (după iradiere cu lumină această gelatină devine impermeabilă față de apă) etc.

MOLIBDENUL, Mo

Molibdenul se găsește în natură mai ales sub formă de *molibdenit* (sulfură de molibden, MoS_2), și *wulfenit* (molibdat de plumb, $PbMoO_4$). Urme de molibden se găsesc în toate plantele și chiar în corpul animal.

Molibdenul se extrage de obicei din molibdenit. Acesta se supune flotației pentru îmbogățire, după care sulfura se transformă în oxid (prin prăjire). Oxidul se reduce cu hidrogen la molibden metalic :



$$MoO_3 + 3H_2 = Mo + 3H_2O$$

Deoarece molibdenul are punctul de topire foarte înalt, metalul se obține sub formă de pulbere. Aceasta se presează în bastonașe, care apoi sînt supuse unui curent electric alternativ, în atmosferă de hidrogen ; prin încălzire pînă aproape de topire, metalul devine compact.

Molibdenul, sub formă compactă, este un metal cu luciu argintiu, dur, greu fuzibil și stabil la aer ; la temperaturi ridicate se oxidează în curent de oxigen, formînd oxidul de molibden, MoO_3. De asemenea, reacționează la temperatura obișnuită cu fluorul, iar la temperatură înaltă cu clorul și bromul ; cu carbonul formează carburi foarte dure.

Oxidul de carbon, sub presiune înaltă, reacționează cu molibdenul în stare de pulbere și rezultă un hexacarbonil, $Mo(CO)_6$.

Acizii minerali diluați nu îl atacă; acidul azotic și acidul sulfuric concentrat îl pasivizează. Este atacat de un amestec de acid azotic și acid fluorhidric.

Molibdenul în stare pură este folosit pentru confecționarea de anticatozi în tuburile pentru raze X și de electrozi pentru susținerea firelor de wolfram în becurile electrice; înlocuiește bine platina pentru contacte electrice.

Aliajul molibdenului cu fierul, *feromolibdenul*, eare se obține în cuptor electric prin topirea oxidului de molibden cu oxid de fier și cărbune, adăugat în cantități mici oțelului îi conferă mare duritate și rezistență; de aceea, el este folosit pentru oțeluri speciale, pentru tunuri, blindaje, cupole etc., cum și la prepararea oțelurilor rapide și antiacide.

COMBINAȚIILE MOLIBDENULUI

Deși se cunosc diferiți oxizi ai molibdenului cuprinși în seria MoO_2-MoO_3, importanță practică au *trioxidul de molibden*, MoO_3, și *molibdații* care derivă de la acesta.

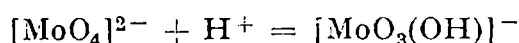
Trioxidul de molibden, MoO_3, se obține prin încălzirea la aer a molibdenului, sulfurii de molibden sau a altor compuși, mai ales a molibdatului de amoniu. Este o pulbere albă care la încălzire devine galbenă. Reacționează cu hidroxizii alcalini, cu hidroxidul de amoniu și cu carbonații alcalini, formînd *molibdați*. Cu apa reacționează foarte puțin (solubilitatea în apă a MoO_3 este 0,2%).

Trioxidul de molibden dihidratat, $MoO_3.2H_2O$, rezultă în timp, ca un precipitat galben cristalin, la tratarea soluțiilor de molibdat de amoniu cu acid azotic. Se cunoaște și $MoO_3.H_2O$. Aceste substanțe au fost considerate a fi acidul molibdenic, dar nu s-a reușit să se pună în evidență nici un compus cu compoziția H_2MoO_4.

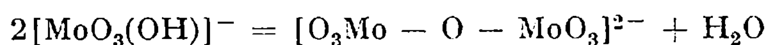
Molibdații cei mai simpli au compoziția corespunzătoare formulei $M^I_2[MoO_4]$, adică conțin 1 mol MoO_3 la 1 mol M^I_2O; majoritatea molibdaților conțin însă mai mulți moli MoO_3 la 1 mol M^I_2O, adică sînt *polimolibdați*(VI).

După cum *poliacizii molibdenului* sînt de două tipuri: 1) *izopoliacizi*, care conțin numai molibden, oxigen și hidrogen și 2) *heteropoliacizi*, care conțin unul sau doi atomi de alt element alături de molibden, oxigen și hidrogen, se deosebesc: izopolimolibdați și heteropolimolibdați.

Izopolimolibdații rezultă la acidnlarea unei soluții de molibdat (alcalin sau de amoniu):



$$[MoO_4]^{2-} + H^+ = [MoO_3(OH)]^-$$



$$2[MoO_3(OH)]^- = [O_3Mo - O - MoO_3]^{2-} + H_2O$$

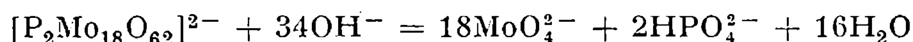
Cînd *p*H-ul soluției de molibdat se potrivește la circa 6, începe polimerizarea cu formare de ion *paramolibdat*, $[Mo_7O_{24}]^{6-}$:



$$7[MoO_4]^{2-} + 8H^+ = [Mo_7O_{24}]^{6-} + 4H_2O$$

Se mai cunosc și alți *izopolimolibdați*, de exemplu, *metamolibdați*, $M^{I}_{2}.4MoO_3.nH_2O$, care sînt *tetramolibdați*, cum și *octamolibdați*, $[Mo_8O_{26}]^{6-}$ etc.

Heteropolimolibdații rezultă la acidularea unei soluții de molibdat care mai conține alți oxoanioni (de exemplu PO_4^{3-}, SiO_4^{4-}). Acizii liberi respectivi și sărurile sînt solubile în apă; ca și izopoliacizii sînt descompuși de baze tari:



$$[P_2Mo_{18}O_{62}]^{2-} + 34OH^- = 18MoO_4^{2-} + 2HPO_4^{2-} + 16H_2O$$

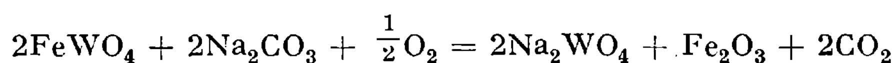
Se cunosc un număr mare de heteropolimolibdați (cu P^{5+}, As^{5+}, Si^{4-}, Ge^{4+} etc.).

WOLFRAMUL, W

Wolframul (numit și *tungsten*) se găsește în natură sub formă de wolframați: *scheelit* (wolframat de calciu, $CaWO_4$), *wolframit* [un amestec izomorf de wolframați de fier și mangan, $(Fe,Mn)WO_4$], sau *stolzit* (un wolframat de plumb, $PbWO_4$).

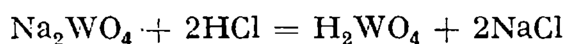
Cele mai importante zăcăminte de wolfram se găsesc în China, Coreea, Vietnam, Birmania.

Pentru extragerea wolframului, minereurile, în prealabil îmbogățite în metal, se topesc la 800°C cu carbonat de sodiu; se formează wolframatul de sodiu, Na_2WO_4:



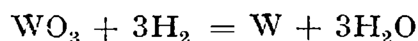
$$2FeWO_4 + 2Na_2CO_3 + \frac{1}{2}O_2 = 2Na_2WO_4 + Fe_2O_3 + 2CO_2$$

care se tratează cu acid clorhidric; acidul wolframic rezultat:



$$Na_2WO_4 + 2HCl = H_2WO_4 + 2NaCl$$

este apoi calcinat în vederea obținerii oxidului de wolfram. Reducerea acestuia la metal se face cu cărbune sau cu hidrogen:



$$WO_3 + 3H_2 = W + 3H_2O$$

Wolframul este obținut sub formă de pulbere, care, prin operații speciale, poate fi transformată în metal compact.

Wolframul în formă compactă este un metal alb-argintiu, dur și foarte greu. La temperatura obișnuită este stabil față de agenții atmosferici. Încălzit la aer trece în oxid de wolfram, WO_3. Wolframul este stabil față de acizi; din cauza pasivității lui este atacat numai de un amestec de acid fluorhidric și acid azotic. De asemenea este atacat de topituri oxidante.

Avînd un punct de topire foarte înalt și volatilizîndu-se foarte greu, wolframul este folosit pentru filamente în lămpile electrice.

Pentru obținerea filamentelor, pulberea de wolfram este amestecată cu hidroxid de toriu și un liant organic. Pasta obținută este presată prin filiere foarte fine, făcute din material dur. Firele trec apoi într-un cuptor, la 2 400 — 2600°C, cu o viteză determinată, astfel încît firul obținut, de cîțiva metri, să formeze un singur cristal de wolfram.

Wolframul pur se foloseşte pentru confecţionarea de anticatozi în tuburile de raze X, pentru lămpile de emisiuni radiofonice, ca fire de rezistenţă în cuptoarele electrice pentru temperaturi pînă la circa 3 000°C etc.

Aliajele de wolfram se fac mai ales cu fier, cobalt, nichel, molibden; ele sînt mai dure şi mai rezistente faţă de agenţii chimici decît metalele fără wolfram. *Ferowolframul*, un aliaj de fier şi wolfram, cu 70 —80 % W, foloseşte la fabricarea oţelurilor speciale, care sînt foarte adecvate pentru magneţii permanenţi. *Oţelul rapid*, special pentru cuţite şi sfredele, este un aliaj de fier cu wolfram, crom şi carbon. El nu îşi modifică proprietăţile nici la încălzire.

COMBINAŢIILE WOLFRAMULUI

Wolframul formează combinaţii în care manifestă toate numerele de oxidare de la doi la şase. Dintre combinaţiile wolframului, cele mai importante sînt însă cele în care wolframul are numărul de oxidare şase, mai ales trioxidul de wolfram.

Oxidul de wolfram(VI), adică *trioxidul de wolfram* sau *anhidrida wolframică*, WO_3, se obţine prin calcinarea combinaţiilor de wolfram, mai ales a wolframatului de amoniu. Este o pulbere galbenă, insolubilă în apă, care la încălzire devine portocalie. Cu hidroxizi alcalini formează wolframaţi.

Wolframaţii pot fi normali, cu formula $M^I_2[WO_4]$, cum şi cu constituţia mai complicată, cu mai mulţi atomi de wolfram în moleculă, $M^I_2O \cdot nWO_3 \cdot mH_2O$ (analog cromului). Astfel, *metawolframaţii* au formula empirică $M^I_2O \cdot 4WO_3 \cdot nH_2O$, iar *parawolframaţii* au formula $5M^I_2O \cdot 12WO_3 \cdot nH_2O$ şi conţin ionii $[W_{12}O_{46}]^{8-}$. Dacă se tratează soluţia unui wolframat cu un un acid la cald precipită $WO_3 \cdot 2H_2O$ de culoare galbenă, insolubil în apă şi acizi.

Wolframul, ca şi cromul şi molibdenul, poate forma şi *acizi heteropoliwolframici*.

Carburile de wolfram (W_2C, WC, W_3C_2) se obţin prin încălzirea wolframului cu cărbune sau cu oxid de carbon, la temperatură înaltă. Prin procedee speciale de presare şi sinterizare cu adaos de cobalt sînt aduse în formă compactă. *Pobeditul* este o carbură de wolfram cementată cu cobalt (10 % Co); are duritatea aproape cît a diamantului (9,7 —9,9). Ca şi *Widia*, un aliaj similar cu 5 % Co, este folosit ca metal dur.

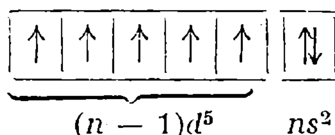
37

GRUPA A VII-A SECUNDARĂ A SISTEMULUI PERIODIC

CARACTERIZAREA GRUPEI

Grupa a VII-a secundară a sistemului periodic este formată de elementele *mangan*, Mn, *tehnețiu*, Tc, și *reniu*, Re.

Atomii elementelor din grupa a VII-a secundară cu configurația electronică caracteristică :



Aceasta imprimă elementelor numărul de oxidare maxim șapte, dar, ca și celelalte elemente de tranziție, și chiar mai accentuat decît cele din grupele premergătoare, elementele din grupa a VII-a secundară, în special manganul, pot manifesta și toate gradele de oxidare inferioare.

Aproape toate combinațiile de mangan sînt colorate. Cînd manganul manifestă numere inferioare de oxidare, el formează cationi colorați și paramagnetici ; (v. „Proprietățile metalelor") ; la numere superioare de oxidare el are caracter nemetalic.

Asemănarea manganului cu elementele din grupa principală se manifestă numai cînd are numărul de oxidare maximă. Astfel, între heptoxidul de mangan, Mn_2O_7, și heptoxidul de clor, Cl_2O_7, sau între acidul permanganic, $HMnO_4$, și acidul percloric, $HClO_4$, există asemănări.

Mai accentuate sînt însă asemănările lui cu elementele vecine din perioadă : cromul din grupa a VI-a secundară și fierul din grupa a VIII-a secundară. Ca și aceștia formează săruri de tipul $M^I_2XO_4$: cromații, $M^I_2CrO_4$; manganații, $M^I_2MnO_4$; ferații, $M^I_2FeO_4$.

Reniul, deși poate manifesta aceleași numere de oxidare ca și manganul, favorizează numărul de oxidare +7, proprietate caracteristică lui. Tehnețiul ocupă o poziție intermediară apropiindu-se însă mai mult de reniu.

Proprietăţile fizice ale elementelor din grupa a VII-a secundară sînt arătate în tabela 50.

Tabela 50

Caracteristicile elementelor din grupa a VII-a secundară a sistemului periodic

Caracteristici	Mangan Mn	Tehneţiu Tc	Reniu Re
Numărul atomic	25	43	75
Configuraţia electronică exterioară	$3d^5\ 4s^2$	$4d^5\ 5s^2$	$5d^5\ 6s^2$
Masa atomică	54,938	[99]	186,2
Densitatea (s), g/cm³	7,43	11,5	21,0
Punctul de topire, °C	1 245	2 200	3 180
Punctul de fierbere, °C	2 150	—	5 900
Potenţialul de ionizare, eV	7,43	—	7,87
Electronegativitatea (Pauling)	1,5	1,9	1,9
Raza de covalenţă, Å	1,13	—	1,25
Raza ionică (pt. X^{7+}), Å	0,46	—	—

În comportarea chimică, tehneţiul şi reniul se aseamănă mult între ele şi diferă oarecum de mangan, deşi mulţi compuşi sînt la fel din punct de vedere stoechiometric (de exemplu MnO_4^- şi ReO_4^-).

La mangan, starea de oxidare cea mai stabilă este +2; la tehneţiu, stările +4 şi +7 sînt cele mai cunoscute, iar la reniu, stările +3, +4 şi +7.

Dintre toate elementele grupei, mai important este manganul.

MANGANUL, Mn

Răspîndire în natură. Manganul este mult răspîndit în natură (0,085%); dintre metalele grele, numai fierul este mai abundent. El se găseşte mai ales în roci silicioase, unde însoţeşte fierul. Dintre mineralele de mangan, cele mai importante sînt: *piroluzita*, MnO_2; *psilomelanul*, $MnO_2 \cdot nH_2O$; *braunitul*, Mn_2O_3; *manganitul*, $MnO(OH)$; *hausmanitul*, Mn_3O_4; *rodocrozitul*, $MnCO_3$; *rodonitul*, $MnSiO_3$.

Aceste minerale sînt răspîndite în U.R.S.S, Spania, Brazilia, Africa, India, Japonia etc. În ţara noastră se găsesc bogate zăcăminte în Carpaţii Răsăriteni, în Banat, în munţii Sebeşului etc.

Urme de mangan există în plante şi animale, unde are rol de catalizator pentru reacţiile care se desfăşoară în celulele organismelor.

Preparare. Manganul nu se poate obţine prin reducerea oxizilor cu cărbune, deoarece, în acest caz, metalul ar avea un conţinut apreciabil de

carbon care se îndepărtează greu. Foarte des se prepară însă aliaje de fier şi mangan în care prezenţa carbonului nu dăunează. Prepararea manganului pur se face prin aluminotermie folosind, fie piroluzita, MnO_2, care prin încălzire trece întîi în Mn_3O_4 fie, direct, hausmanitul, Mn_3O_4 :



$$3Mn_3O_4 + 8Al = 9Mn + 4Al_2O_3$$

Proprietăţi. Manganul este un metal cu aspect argintiu, asemănător fierului, însă foarte dur. Cantităţi mici de siliciu îi măresc într-atît duritatea, încît zgîrie şi oţelul. La aer se acoperă cu un strat fin de oxid, cu aspect de irizaţii. Oxidarea nu înaintează la încălzire; dacă manganul este însă în stare de pulbere fină, el devine pirofor. În această stare, el descompune apa la temperatura obişnuită şi este uşor atacat de acizii diluaţi, cu degajare de hidrogen :



$$Mn + 2H^+ = Mn^{2+} + H_2$$

Acidul sulfuric concentrat îl atacă cu dezvoltare de SO_2, iar acidul azotic, cu dezvoltare de NO. Cu clorul formează clorura manganoasă, $MnCl_2$. Se mai combină cu sulful, cu azotul, carbonul, siliciul, borul, dar nu cu hidrogenul. Nu se combină direct cu oxidul de carbon, dar pe cale indirectă s-a reuşit să se obţină carbonilul de mangan, $Mn_2(CO)_{10}$.

Întrebuinţări. Din punct de vedere industrial sînt importante aliajele de fier şi mangan: *fonta oglindă* (*spiegel*), care conţine 6 —22 % Mn, şi *feromanganul*, care conţine 25 —80 % Mn. Feromanganul foloseşte la fabricarea oţelurilor speciale, dure, cum sînt acelea pentru unelte. Aliajele de Fe —Mn—Si, numite *silicomanganuri*, conţin 50 —70 % Mn, 15 —25 % Si, 1 —2 % C, restul Fe; ele servesc mai ales ca dezoxidanţi la prelucrarea fontelor în convertizorul Bessemer (manganul reduce oxizii de fier şi oxidul de mangan rezultat formează cu silicea un silicat de mangan fuzibil). Tot în acest scop silicomanganul se adaugă şi altor aliaje, ca de exemplu la bronzuri. Aliajele de cupru şi mangan sînt rezistente la acţiunea corosivă a apei de mare, din care cauză se folosesc la fabricarea elicelor de vapoare. Aliajele de magan şi aluminiu fiind uşoare şi rezistente, sînt utilizate în industria automobilelor şi avioanelor. Unele aliaje de mangan sînt folosite ca rezistenţe electrice (de exemplu *manganina*, un aliaj Cu —Mn —Ni).

COMBINAŢIILE MANGANULUI

Manganul formează un număr mare de combinaţii, în care manifestă numerele de oxidare de la +2 la +7 (tabela 51), corespunzător numărului de electroni 3*d* şi 4*s*. Starea de oxidare +7 se manifestă numai în cîţiva compuşi (Mn_2O_7, MnO_4^-). Trecerea manganului de la starea de oxidare Mn (VII) la starea de oxidare Mn (II) imprimă caracter oxidant compuşilor de Mn (VII). Cea mai stabilă stare de oxidare este Mn (II) avînd nivelele *d* semiocupate.

Există şi cîteva combinaţii complexe în care manganul manifestă numere de oxidare şi mai mici, de exemplu +1 în $M_5^I[Mn(CN)_6]$, zero în $Mn_2(CO)_{10}$, —1 în $Mn(CO)_5^-$, etc.

Tabela 51

Combinaţiile manganului

Număr de oxidare	Oxizi		Hidroxizi	Ioni în soluţie	
	Formulă	Caracter	Formulă	Formulă	Culoare
+2	MnO	bazic	$Mn(OH)_2$	Mn^{2+}	roz
+3	Mn_2O_3	bazic	$MnO(OH)$	Mn^{3+}	violet
+4	MnO_2	amfoter	$Mn(OH)_4$	Mn^{4+}, $[MnO_4]^{4-}$	brună
+5	....	.....	....	$[MnO_4]^{3-}$	albastră
+6	MnO_3	......	H_2MnO_4	$[MnO_4]^{2-}$	verde
+7	Mn_2O_7	acid	$HMnO_4$	$[MnO_4]^-$	violet

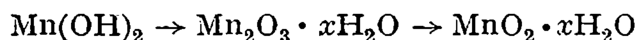
COMBINAŢIILE MANGANULUI CU OXIGENUL

De la aproape toate numerele de oxidare ale manganului se cunosc oxizi. O dată cu creşterea numărului de oxidare scade caracterul lor bazic şi se accentuează cel acid. Astfel, MnO şi Mn_2O_3 sînt oxizi bazici, MnO_2 este amfoter; existenţa trioxidului de mangan, MnO_3, în stare liberă nu a fost confirmată încă, dar combinaţiile derivate de la acesta, manganaţii, $M_2^I[MnO_4]$, sînt săruri, manganul fiind în radicalul acid; Mn_2O_7 este o anhidridă acidă, şi anume anhidrida acidului permanganic, $HMnO_4$, care este un acid tare.

Se mai cunoaşte şi un oxid mixt, Mn_3O_4, adică $2MnO \cdot MnO_2$.

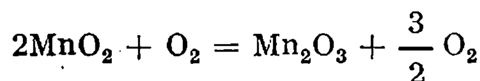
Oxidul de mangan (II) sau *oxidul manganos*, MnO, se obţine prin reducerea oxizilor superiori sau prin calcinarea carbonatului manganos în curent de hidrogen. Este o pulbere verde, insolubilă în apă, folosită în industria porţelanului, sticlelor colorate etc.

Hidroxidul de mangan (II) sau *hidroxidul manganos*, $Mn(OH)_2$, rezultă, cînd se tratează soluţia unei săruri manganoase cu un hidroxid alcalin, sub formă de precipitat alb, care la aer devine brun, din cauza formării unor oxizi intermediari, pînă la MnO_2:



$$Mn(OH)_2 \rightarrow Mn_2O_3 \cdot xH_2O \rightarrow MnO_2 \cdot xH_2O$$

Oxidul de mangan(II), adică *oxidul manganic* sau *sescvioxidul de mangan*, Mn_2O_3, se găseşte în natură ca mineralul *braunit*. Se obţine prin încălzirea lentă a bioxidului de mangan, MnO_2, în aer, la 500 —900°C, sau prin calcinarea sărurilor manganoase în curent de aer sau oxigen:



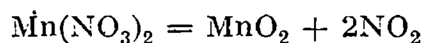
$$2MnO_2 + O_2 = Mn_2O_3 + \frac{3}{2} O_2$$

Încălzit puternic (la circa 1 000°C) în aer sau oxigen, trece în Mn_3O_4, mai exact $Mn^{II}Mn_2^{III}O_4$, care este o substanță cu structură spinelică.

Tratat cu un acid, oxidul manganic trece fie în sarea respectivă a manganului (III), fie într-o sare manganoasă și bioxid de mangan, adică are loc un proces de oxido-reducere.

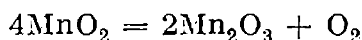
Oxidul de mangan (III) hidratat, $Mn_2O_3 \cdot H_2O$, sau *metahidroxidul manganic*, $MnO(OH)$, apare în natură ca mineralul *manganit*; el poate fi și preparat. Folosește drept pigment brun și în imprimeria textilă.

Bioxidul de mangan, MnO_2, cel mai important oxid al manganului, este răspînit în natură ca mineralul *piroluzita* (produsul de transformare al manganitului). El se obține prin încălzirea azotatului manganos, $Mn(NO_3)_2$:



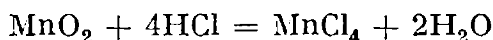
$$Mn(NO_3)_2 = MnO_2 + 2NO_2$$

Este o substanță cristalină de culoare cenușie-neagră, insolubilă în apă; se descompune la temperatură mai înaltă (începînd de la 530°C) trecînd în oxid manganic :



$$4MnO_2 = 2Mn_2O_3 + O_2$$

Asupra unor reacții are acțiune catalitică. Astfel, favorizează descompunerea cloratului de potasiu sau a apei oxigenate. Prin tratare cu acid clorhidric concentrat dezvoltă clor, întrucît tetraclorura de mangan rezultată din reacție se descompune cu ușurință în clorură manganoasă și clor :



$$MnO_2 + 4HCl = MnCl_4 + 2H_2O$$



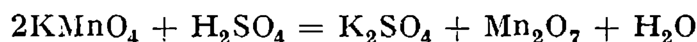
$$MnCl_4 = MnCl_2 + Cl_2$$

Bioxidul de mangan are întrebuințări ca : depolarizant în pilele electrice, la fabricarea sicativelor pentru lacuri și vernisuri, pentru prepararea smalțurilor în ceramică și la decolorarea sticlei, ca agent oxidant într-o serie de sinteze organice, pentru prepararea manganaților și permanganaților, pentru prepararea oxigenului și clorului în laborator etc.

Bioxidul de mangan hidratat rezultă sub formă de precipitat brun cînd se oxidează săruri manganoase în soluție alcalină sau se reduc manganați sau permanganați în soluție alcalină. El are reactivitate mai bună decît bioxidul de mangan.

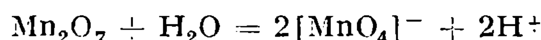
Bioxidul de mangan hidratat are caracter amfoter. Reacționează cu acizi tari formînd săruri, care sînt însă foarte puțin stabile [din cauza tendinței manganului de a trece în Mn (II)]. De asemenea reacționează cu hidroxizi alcalini sau alte baze, comportîndu-se ca un acid; sărurile respective se numesc *manganiți* sau, mai bine, *manganați* (IV). Compoziția manganiților este diferită ; ei derivă de la acizi ce rezultă prin unirea unui anumit număr de molecule de apă și molecule de anhidridă, $mMnO_2 . nH_2O$, începînd de la acidul normal, H_4MnO_4, care ar putea fi numit acid ortomanganos, pînă la acizi ca $H_2Mn_5O_{11}$.

Heptoxidul de mangan, Mn_2O_7, rezultă prin tratarea permanganatului de potasiu cu acid sulfuric la temperatură joasă:



$$2KMnO_4 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + Mn_2O_7 + H_2O$$

Este un lichid uleios, de culoare închisă, care se dizolvă în apă rece. Soluția are culoarea violetă din cauza prezenței ionilor de permanganat, $[MnO_4]^-$:



$$Mn_2O_7 + H_2O = 2[MnO_4]^- + 2H^+$$

ALTE COMBINAȚII ALE MANGANULUI

COMBINAȚIILE MANGANULUI (II)

Manganul (II) formează o serie de săruri cu anionii obișnuiți. Multe dintre ele sînt solubile în apă; ionul hidratat $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ este de culoare roz. În soluții alcaline au tendință pronunțată să treacă în bioxid de mangan hidratat. Prin faptul că acționează accelerant asupra unor procese de oxidare cu oxigenul din aer, sărurile manganoase, în special cele organice, sînt folosite ca sicativi (de exemplu rezinatul sau linoleatul de mangan).

Dintre sărurile de Mn(II) mai importante sînt: clorura, sulfatul și carbonatul.

Clorura de mangan(II) sau *clorura manganoasă*, $MnCl_2$, se obține tratînd oxidul sau carbonatul de mangan cu acid clorhidric. Este o substanță cristalină solubilă în apă; din soluție cristalizează ca tetrahidrat. În stare anhidră formează cristale roz, higroscopice.

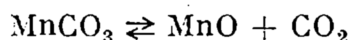
Sulfatul de mangan (II) sau *sulfatul manganos*, $MnSO_4$, se obține prin tratarea piroluzitei cu acid sulfuric:



$$MnO_2 + H_2SO_4 = MnSO_4 + H_2O + {}^1/_2O_2$$

În stare anhidră este o substanță albă solubilă în apă; din soluție cristalizează în cristale roz, cu conținut variabil de apă (de la monohidrat la heptahidrat). Ca și $MnCl_2$ folosește la obținerea altor combinații ale manganului, apoi drept pigment în industria textilă și ceramică etc.

Carbonatul de mangan (II) sau *carbonatul manganos*, $MnCO_3$, răspîndit în natură ca mineralul *rodocrozit*, este folosit la prepararea feromanganului, deoarece se descompune la 100°C:



$$MnCO_3 \rightleftarrows MnO + CO_2$$

Calcinat la aer trece în Mn_3O_4.

COMBINAȚIILE MANGANULUI (III)

De la manganul (III) derivă diferite săruri; ele se obțin de obicei prin oxidarea sărurilor manganoase. Sînt substanțe de culoare violetă sau verde; în soluție sînt roșii sau brune. Sînt foarte nestabile. În soluție acidă, la o

slabă încălzire, sînt reduse la săruri de mangan (II) ; au tendință să formeze complecși.

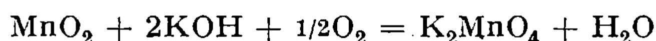
Dintre sărurile de mangan(III), mai important este *sulfatul de mangan*(III), care rezultă prin acțiunea acidului sulfuric asupra oxidului manganic ; din soluție cristalizează sub formă de cristale roșii de $Mn_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 4H_2O$. Prin încălzire rezultă sulfatul manganic verde. Cu sulfați alcalini formează sulfați dubli, $M_2^ISO_4 \cdot Mn_2[SO_4]_3$.

Acetatul de mangan (III), $Mn(C_2H_3O_2)_3 \cdot 2H_2O$ este unul din cei mai cunoscuți compuși ai manganului (III). Fiind relativ ușor de preparat și stabil folosește la prepararea altor compuși ai manganului (III).

CONBINAȚIILE MANGANULUI (VI)

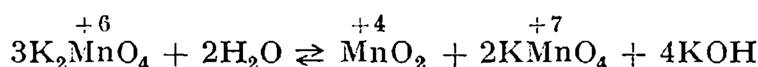
Manganați. *Trioxidul de mangan*, MnO_3, ca și *acidul manganic*, H_2MnO_4, nu au fost identificați încă. Se cunosc însă o serie de *manganați*, $M_2^I[MnO_4]$, care ar deriva din aceștia. Astfel, prin încălzirea bioxidului de mangan cu azotat de potasiu se obține o topitură verde, care conține manganați.

În industrie, pentru obținerea manganaților se calcinează un amestec de piroluzită și hidroxid de potasiu în prezența aerului (sau a unui agent oxidant) :



$$MnO_2 + 2KOH + 1/2O_2 = K_2MnO_4 + H_2O$$

În stare pură se cunosc numai manganați alcalini, substanțe cristaline verzi. Ei au tendința să treacă în permanganați. Astfel, în soluție apoasă se descompun în bioxid de mangan și permanganați :

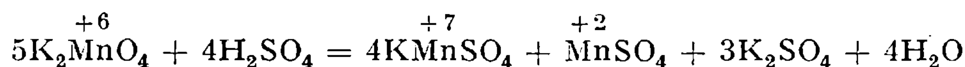


$$3K_2\overset{+6}{Mn}O_4 + 2H_2O \rightleftarrows \overset{+4}{Mn}O_2 + 2K\overset{+7}{Mn}O_4 + 4KOH$$

În această reaeție, manganul parțial este redus și parțial este oxidat, și anume : este redus de la numărul de oxidare $+6$ la numărul de oxidare $+4$ și oxidat de la numărul de oxidare $+6$ la numărul de oxidare $+7$.

Reacția este reversibilă : dacă se adaugă în soluție un hidroxid, se formează din nou manganat.

Dacă se tratează soluția unui manganat cu un acid diluat, rezultă un permanganat și o sare manganoasă :



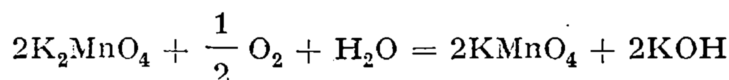
$$5K_2\overset{+6}{Mn}O_4 + 4H_2SO_4 = 4K\overset{+7}{Mn}SO_4 + \overset{+2}{Mn}SO_4 + 3K_2SO_4 + 4H_2O$$

În acest caz, manganul de la numărul de oxidare $+6$ parțial este redus la numărul de oxidare $+2$, parțial este oxidat la numărul de oxidare $+7$.

COMBINAȚIILE MANGANULUI (VII)

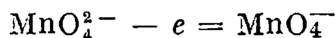
Permanganați. *Acidul permanganic*, $HMnO_4$, nu se cunoaște decît în soluție cu concentrație pînă la 20 % ; în soluții mai concentrate se descompune. Este un acid tare, cu putere oxidantă. Dintre sărurile sale, *perman-*

ganații, cea mai importantă este *permanganatul de potasiu*, $KMnO_4$. Acesta se obține prin oxidarea manganatului de potasiu (de obicei pe cale electrolitică):



$$2K_2MnO_4 + \frac{1}{2} O_2 + H_2O = 2KMnO_4 + 2KOH$$

adică:



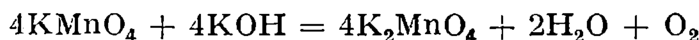
$$MnO_4^{2-} - e = MnO_4^-$$

Permanganatul de potasiu este cristalizat în prisme rombice, de culoare violetă, aproape neagră, cu luciu metalic. Este izomorf cu cloratul de potasiu. Prin încălzire trece în manganat:



$$2KMnO_4 = K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2$$

În apă este puțin solubil. În soluție puternic alcalină are loc o reducere și, rezultă manganat de potasiu:



$$4KMnO_4 + 4KOH = 4K_2MnO_4 + 2H_2O + O_2$$

În această soluție, prin captarea unui electron, manganul trece de la numărul de oxidare +7 la numărul de oxidare +6.

În soluție neutră (sau slab acidă), reducerea este mai înaintată și rezultă bioxid de mangan:



$$4KMnO_4 + 2H_2O = 4MnO_2 + 4KOH + 3O_2$$

De data aceasta, manganul, prin captarea a trei electroni, trece de la numărul de oxidare +7 la numărul de oxidare +4.

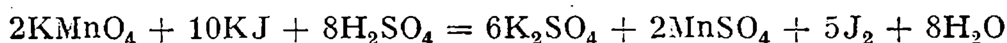
În soluție puternic acidă reducerea este și mai înaintată și rezultă ioni Mn^{2+}:



$$4KMnO_4 + 6H_2SO_4 = 4MnSO_4 + 2K_2SO_4 + 6H_2O + 5O_2$$

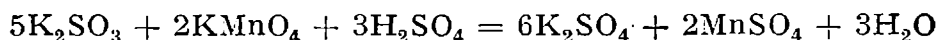
Întrucît prin captarea a cinci electroni, manganul trece de la numărul de oxidare +7 la numărul de oxidare +2, înseamnă că puterea lui oxidantă este cea mai mare cînd permanganatul de potasiu se găsește în soluție acidă.

El poate oxida iodura de potasiu la iod:



$$2KMnO_4 + 10KJ + 8H_2SO_4 = 6K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 5J_2 + 8H_2O$$

sulfiții la sulfați:



$$5K_2SO_3 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 6K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O$$

sau sărurile de Fe^{2+} la săruri de Fe^{3+}:



$$2KMnO_4 + 10FeSO_4 + 8H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 5Fe_2(SO_4)_3 + 8H_2O$$

Din cauza puterii oxidante, permanganatul de potasiu se folosește în chimia organică de sinteză, apoi ca decolorant în industria textilă (pentru mătase, bumbac etc.), în industria materiilor grase (pentru uleiuri, grăsimi, ceară), în medicină ca antiseptic, pentru sterilizarea apei etc.

TEHNEȚIUL, Tc, și RENIUL, Re

Tehnețiul există în natură numai ca urme, provenite prin fisiunea spontană a uraniului. Dintre cei trei izotopi cu perioadă de înjumătățire mai mare de 10^5 ani, numai unul a fost obținut pe scară macro, și anume ^{99}Tc (β^-, $2{,}12 \cdot 10^5$ ani). Tehnețiul se obține din soluțiile reziduale ale produselor de fisiune, după îndepărtarea plutoniului și uraniului.

Este un metal argintiu, care reacționează cu acidul azotic și apa regală, dar nu cu acidul clorhidric. Încălzit în curent de oxigen arde formînd heptoxidul de tehnețiu, Tc_2O_7, o substanță galbenă, volatilă (care se dizolvă în apă și formează acidul pertehnețic, $HTcO_4$). În comportarea lui chimică, tehnețiul se aseamănă cu reniul; în unele reacții se aseamănă și cu molibdenul, vecinul său din perioadă.

Tehnețiul se caracterizează printr-o deosebită putere de absorbție pentru neutroni lenți, ceea ce deschide perspective pentru folosirea lui în reactoare nucleare ca ecrane de protecție. Ionul de pertehnetat ar putea fi un foarte bun inhibitor de coroziune pentru oțeluri.

Reniul este un element foarte rar răspîndit în natură; ca urme se găsește în *molibdenit* și în unele minerale de platină sau de cupru. Existența lui, ca și a tehnețiului, a fost de mult prevăzută ca omologi ai manganului (*eka-manganuri*). Astăzi reniul se obține industrial ca subprodus în metalurgia cuprului sau a molibdenului.

El mai poate rezulta prin descompunerea în hidrogen a NH_4ReO_4.

În stare de înaltă puritate se obține prin descompunerea termică a unei halogenuri pe filament incandescent.

Reniul este un metal asemănător platinei. Ca metal compact, în stare pură este moale și ductil; ca pulbere este foarte dur și mai puțin ductil. Se topește la temperatură foarte înaltă. La aer este stabil; oxigenul nu îl atacă decît peste 1 000°C.

În aer umed se oxidează la temperatură obișnuită formînd acidul perrenic, $HReO_4$. Dintre acizi este atacat de acidul azotic și acidul sulfuric; de asemenea reacționează cu topituri alcaline.

Reniul se întrebuințează ca adaos la vîrfuri de penițe, la piese care trebuie să aibă duritate mare și rezistență la coroziune, cum sînt electrozii de platină folosiți la electroliză (care se confecționează din aliaj de platină cu 5% reniu).

În combinațiile sale, reniul prezintă în special numerele de oxidare +4 și +7.

Dintre toți oxizii, cel mai important este *heptoxidul de reniu*, Re_2O_7. Acesta este solubil în apă cu care formează *acidul perrenic*, $HReO_4$. Sărurile acestui acid, *perrenații*, $M^I[ReO_4]$, sînt substanțe incolore; spre deosebire de permanganați nu sînt oxidanți.

38

GRUPA A VIII-a SECUNDARĂ A SISTEMULUI PERIODIC

CARACTERIZAREA GRUPEI

Grupa a VIII-a secundară a sistemului periodic cuprinde de trei ori cîte trei elemente așezate consecutiv după numerele atomice (trei *triade orizontale*), și anume : *fierul*, Fe, *cobaltul*, Co, și *nichelul*, Ni (care au numerele atomice 26—28), *ruteniul*, Ru, *rodiul*, Rh, și *paladiul*, Pd (care au numerele atomice 44—46) și *osmiul*, Os, *iridiul*, Ir, și *platina*, Pt (care au numerele atomice 76—78). Primele trei formează *grupa fierului*, celelalte șase formează *grupa metalelor platinice*. Acestea din urmă se studiază de obicei grupate în trei *diade verticale* (ruteniu-osmiu, rodiu-iridiu, paladiu-platina).

Gruparea este justificată de structura electronică a acestor elemente : atomii lor au 8, 9 respectiv 10 electroni în straturile electronice ultim și penultim.

	$(n-1)d$	ns	
Fe	⇅ ↑ ↑ ↑ ↑	⇅	$(n-1)d^6$ ns^2
Co	⇅ ⇅ ↑ ↑ ↑	⇅	$(n-1)d^7$ ns^2
Ni	⇅ ⇅ ⇅ ↑ ↑	⇅	$(n-1)d^8$ ns^2
Ru	⇅ ⇅ ↑ ↑ ↑	↑	$(n-1)d^7$ ns^1
Rh	⇅ ⇅ ⇅ ↑ ↑	↑	$(n-1)d^8$ ns^1
Pd	⇅ ⇅ ⇅ ⇅ ⇅		$(n-1)d^{10}$ ns^0
Cs	⇅ ↑ ↑ ↑ ↑	⇅	$(n-1)d^6$ ns^2
Ir	⇅ ⇅ ⇅ ⇅ ↑		$(n-1)d^9$ ns^0
Pt	⇅ ⇅ ⇅ ⇅ ↑	↑	$(n-1)d^9$ ns^1

Repartiția celor 8, 9 sau 10 electroni nu este însă uniformă în interiorul diadelor, aceste elemente neavînd o structură electronică unitară.

Elementele din grupa a VIII-a secundară sînt elemente de tranziție. Datorită existenței celor 8 pînă la 10 electroni $(n-1)d$ și ns ar trebui să

manifeste, teoretic, toate numerele de oxidare de la 1 la 8 (respectiv 9, respectiv 10). Însă, numai la ruteniu şi osmiu s-a observat, în unele cazuri, gradul de oxidare maxim opt. În general, tendinţa de a se manifesta în numere superioare de oxidare creşte de sus în jos (în coloanele verticale) şi de la dreapta la stînga (în rîndurile orizontale) în sistemul periodic al elementelor.

Fierul apare în mod curent ca Fe(II) şi Fe(III), ruteniul ca Ru(IV), iar osmiul ca Os(IV) şi Os(VIII). Cobaltul, în combinaţiile simple, este Co(II), iar în cele complexe Co(III). Rodiul, chiar în combinaţii simple, este Rh(III), în timp ce iridiul, în combinaţiile principale, este Ir(IV). Nichelul apare obişnuit ca Ni(II), paladiul de asemenea, dar nu totdeauna, iar platina în combinaţiile cele mai importante este Pt(IV).

Cînd manifestă grade inferioare de oxidare, pînă la +4, elementele din grupa a VIII-a secundară formează combinaţii ionice; cînd manifestă numere superioare de oxidare, ele formează combinaţii covalente. Elementele din această grupă pot forma şi legături coordinative, atomul elementului avînd rol de acceptor. Valenţa coordinativă maximă este 8; obişnuită însă este 6 sau 4.

Proprietăţile fizice ale elementelor din grupa a VIII-a secundară sînt arătate în tabela 52.

Tabela 52

Caracteristicile elementelor din grupa a VIII-a secundară a sistemului periodic

Caracteristici	Fier Fe	Cobalt Co	Nichel Ni	Ruteniu Ru	Rodiu Rh	Paladiu Pd	Osmiu Os	Iridiu Ir	Platină Pt
Numărul atomic	27	28	29	44	45	46	76	77	78
Configuraţia electronică exterioară	$3d^64s^2$	$3d^74s^2$	$3d^84s^2$	$4d^75s^1$	$4d^85s^1$	$4d^{10}5s^0$	$5d^66s^2$	$5d^96s^0$	$5d^96s^1$
Masa atomică	55,847	55,933	58,71	101,07	102,905	106,40	190,20	192,20	195,09
Densitatea (s), g/cm³	7,86	8,9	8,9	12,2	12,4	12,0	22,6	22,5	21,4
Punctul de topire, °C	1 536	1 495	1 453	2 500	1 966	1 552	2 700	2 454	1 769
Punctul de fierbere, °C	3 000	2 900	2 730	4 900	4 500	3 980	5 500	5 300	4 530
Potenţialul de ionizare, eV,	7,89	7,86	7,63	7,5	7,7	8,33	8,7	9,2	8,96
Electronegativitatea (Pauling)	1,8	1,8	1,8	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2
Raza de covalenţă, Å	1,39	1,35	1,54	1,38	1,48	1,30	1,40	1,502	1,35
Raza ionică (pt. X^{3+}), Å	0,64	0,63	0,62	0,69	0,86 (Rh^{2+})	0,50 (Pd^{2+})	0,67 (Os^{4+})	0,66 (Ir^{4+})	0,52 (Pt^{2+})

Toate elementele din grupa a VIII-a secundară au caracter metalic, culoare albă-argintie, o structură cristalină stabilă, deci puncte de topire şi, mai ales, de fierbere foarte ridicate. Volumele lor atomice sînt foarte mici. Comun elementelor din grupa a VIII-a secundară este şi proprietatea de a include hidrogen şi a-l activa. De asemenea manifestă bune proprietăţi catalitice.

Afinitatea acestor metale față de oxigen scade de la stînga la dreapta în triadă. Hidroxizii lor sînt slab bazici sau slab acizi ori amfoteri. Afinitatea pentru sulf, deosebit de accentuată, crește însă de la stînga la dreapta în fiecare triadă. Prin aceste proprietăți, elementele grupei a VIII-a secundare, în special nichelul, paladiul și platina, se aseamănă cu elementele din grupa I secundară.

Fierul, cobaltul, nichelul și unele metale platinice formează cu oxidul de carbon combinații specifice, metal-carbonili.

Comun elementelor din grupa a VIII-a secundară este și ușurința de a forma numeroase și variate combinații complexe, cum și proprietatea de a forma combinații colorate.

METALELE DIN GRUPA FIERULUI

După cum s-a arătat, grupa fierului cuprinde metalele fier, cobalt și nichel, trei elemente care prezintă asemănări atît în stare metalică, cît și în combinații.

Fierul, în comportarea lui se aseamănă cu manganul, care îl precede în sistemul periodic; în schimb, nichelul se apropie mai mult de cupru, care îl urmează în sistemul periodic.

De obicei, metalele acestei grupe în combinații simple sînt bi- și trivalente.

Toate cele trei elemente formează cu ușurință și combinații complexe; însă, pe cînd combinațiile complexe de Fe(II) sînt mai stabile decît acele de Fe (III), la cobalt, combinațiile complexe mai stabile derivă de la Co(III), iar la nichel, de la Ni(IV).

FIERUL, Fe

Fierul a fost cunoscut din cele mai vechi timpuri. Astăzi, dezvoltarea tehnicii moderne fiind strîns legată de folosirea fierului și a aliajelor sale, se tinde spre o continuă perfecționare a procedeelor de elaborare a fontelor și a oțelurilor.

Răspîndire în natură. Fierul este metalul greu cel mai răspîndit în natură, alcătuind 4,7 % din scoarța pămîntului; în ordinea abundenței este al patrulea element din scoarța pămîntului. Deși poate exista și în stare nativă, cantitățile cele mai însemnate de fier se cunosc sub formă de combinații. Minereuri de fier importante sînt: *hematitul*, un oxid de fier (III), Fe_2O_3, de culoare roșie, cu structură fibroasă, *oligistul*, un oxid de fier (III), Fe_2O_3, de culoare roșie, însă cristalizat; cînd oxidul de fier(III) este amestecat cu argilă se numește *ocru roșu*; *limonitul* este un oxid de fier (III) hidratat, $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ respectiv $FeO(OH)$, care amestecat cu argilă formează *ocrul galben*; *magnetitul*, oxidul de fier(II)—fier(III), Fe_3O_4, se prezintă sub formă de octaedre negre strălucitoare; *sideroza*

este un carbonat de fier(II), $FeCO_3$, cristalizat în romboedre cenușii-brune, iar *pirita* este o sulfură de fier, FeS_2. (Pirita nu este însă minereu pentru fier, deoarece conține sulf în proporție mare, cum și alte adaosuri care îngreuiază extragerea fierului.)

Cenușile de pirită rămase de la fabricarea acidului sulfuric pot deveni materie primă pentru extragerea fierului, dacă se îndepărtează adaosurile dăunătoare pentru fier (dar valoroase în sine pentru extragerea cuprului, zincului, chiar a argintului și aurului). Fabrica de acid sulfuric de la Turnu Măgurele va realiza această purificare a cenușilor de pirită.

Cantități mari de fier se găsesc și sub formă de silicați.

Mineralele de fier sînt extrem de răspîndite în mai toate părțile globului, în special în U.R.S.S., Suedia, Norvegia, Spania, Statele Unite ale Americii, Franța etc. La noi în țară, cele mai importante zăcăminte de fier se găsesc la : Ocna de Fier-Dognecea, Poiana Ruscă, Lueta, precum și în Suceava, Dobrogea etc. În ultimul timp s-a descoperit un bogat zăcămînt la Căpușul Mic, județul Cluj.

Mai există fier și de natură meteorică, el fiind componentul principal al meteoriților.

Compuși ai fierului se mai găsesc încă în diferite ape minerale, ape de rîuri, chiar în apa mărilor, cum și în unele celule vegetale. Și pentru corpul omenesc fierul are un rol important; este componentul necesar hemoglobinei.

Preparare. Obținerea fierului chimic pur se face prin reducerea oxidului de fier pur cu hidrogen sau prin electroliza unei soluții apoase de sare feroasă sau prin descompunerea termică a carbonilului de fier.

Mult mai importantă este însă obținerea fierului tehnic, care este un aliaj de fier cu carbon.

Fierul manifestă o tendință accentuată să formeze cu carbonul o serie de aliaje. La aceste aliaje se deosebesc mai multe componente :

— *ferita* este fier pur (fier α) ;
— *grafitul* este carbon cristalizat în sistemul hexagonal ;
— *cementita* este o combinație chimică de fier și carbon (Fe_3C) ;
— *austenita* este o soluție solidă de carbon în fier (fier γ) ;
— *martensita* este un produs de transformare a austenitei, rezultat la o răcire rapidă ;
— *ledeburita* este un amestec eutectic de cementită și austenită ;
— *perlita* este un amestec eutectic de cementită și ferită. Aceste componente pot apare în funcție de compoziția și condițiile de răcire a fierului tehnic.

Prin adăugare de carbon în fier, punctul de topire al acestuia scade întîi și apoi crește. Cel mai mic punct de topire are aliajul de fier ce conține 4,2% C (punctul lui de topire este 1 140°C, pe cînd punctul de topire a fierului pur este de 1 536°C). Topitura de fier care conține 4,2 %C se solidifică sub formă de ledeburită.

Dacă topitura conține mai puțin de 4,2 %C, atunci la răcire se separă întîi austenita. Cristalele de austenită sînt mai sărace în carbon decît topitura, așa că pe măsura separării lor, topitura se îmbogățește în carbon. Prin răcirea unei topituri care conține pînă la 1,7 %C se obține numai austenită ; topiturile care conțin de la 1,7 % la 4,2 %C, la răcire dau un amestec de austenită și ledeburită. Austenita este însă stabilă numai la temperatură înaltă ; pe măsură ce aliajele sînt răcite lent, austenita trece într-un amestec de ferită și perlită (cînd răcirea se face rapid, ca produs intermediar poate apare martensita).

Dacă topitura conține mai mult de 4,2 %C, atunci la răcire rapidă se separă întîi cementita. Aceasta, avînd un conținut mai mare de carbon decît topitura, pe măsura separării ei topitura sărăcește în carbon ; cînd conținutul de carbon din topitură scade la 4,2 %, la răcire se separă ledeburita. (Dacă răcirea topiturii se face lent, atunci în loc de cementită se separă grafit.)

După conținutul în carbon al aliajelor fier-carbon se deosebesc: *fontele*, adică aliaje cu mai mult de 1,7 %C (de obicei 3—4 %C), și *oțelurile*, adică aliaje cu sub 1,7 %C.

Principiul de bază al preparării fierului tehnic este reducerea oxizilor de fier de către carbon şi oxid de carbon. (Dacă în loc de fier se folosesc carbonaţi, cum este sideroza, aceasta se prăjeşte înainte pentru îndepărtarea bioxidului de carbon.) Operaţia se face în două etape. În prima etapă are loc reducerea minereului la metalul brut şi se obţine fonta. În a doua etapă se urmăreşte obţinerea unor calităţi speciale de oţeluri; pentru aceasta se îndepărtează impurităţile dăunătoare şi se adaugă componentele necesare pentru prepararea acestor oţeluri. Prima etapă — *metalurgia fierului* — se face în cuptoare înalte, furnale; a doua — *convertizarea* — în cuptoare speciale, convertizoare.

Metodele aplicate în tehnică pentru extragerea şi prelucrarea fierului formează *siderurgia*.

Fonta. Minereurile de fier se îmbogăţesc întîi în conţinutul de fier prin metodele cunoscute; pentru îndepărtarea sterilului care mai rămîne se adaugă fondanţi, care se combină cu sterilul formînd o masă uşor fuzibilă. La minereurile cu steril de natură acidă (cum este silicea sau alumina), fondanţii sînt de natură bazică (de exemplu var, dolomit), iar la minereurile cu steril de natură bazică (cum este varul), fondanţii sînt de natură acidă (de exemplu şisturi argiloase). Prin combinarea componentelor fondanţilor cu cele ale sterilului (SiO_2, Al_2O_3, CaO, MgO) se formează în timpul topirii o masă fluidă de silicaţi. După răcire, această masă — *zgura* — devine pietroasă-sticloasă.

De asemenea mai trebuie adăugat şi cărbune (de obicei cocs), care are un rol dublu, şi anume el serveşte atît drept reducător al minereului (sub formă de oxid de carbon), cît şi drept combustibil care dă temperatura înaltă necesară pentru procesul reducerii şi pentru topirea fontei şi zgurii ce se formează. (Pentru combustie se pot folosi însă şi gaze naturale.)

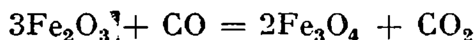
Minereul împreună cu fondantul şi cărbunele se aglomerează în instalaţii speciale pentru omogenizarea conţinutului şi a mărimii bulgărilor. În forma aceasta se introduce în furnal.

Furnalul (fig. 201) are forma a două triunchiuri de con, unite prin baza lor, formînd un turn de 20—30 m înălţime, construit din cărămizi refractare şi îmbrăcat într-o manta metalică. În partea de jos se găseşte un *creuzet*, o *oală* în care se adună fonta topită, acoperită de zgură.

Furnalul este alimentat cu materiile prime prin partea superioară a lui; în partea de jos se introduce un puternic curent de aer supraîncălzit. De aceea, în furnal se pot urmări două mişcări opuse: mişcarea materiilor prime şi mişcarea gazelor.

Mersul descendent al minereului. Minereul introdus în cuptor întîlnind curentul de gaze fierbinţi, este uscat şi deshidratat. În această zonă — *zonă de preîncălzire* — temperatura creşte de la 200 la 500°C (fig. 202).

Cu cît minereul coboară, temperatura în furnal creşte. Între 500 şi 800°C, minereul se găseşte în *zona de reducere*. La început, reducerea este incompletă: oxidul feric, Fe_2O_3, în contact cu oxidul de carbon (elementul reducător din curentul gazos) este redus în parte la Fe_3O_4:



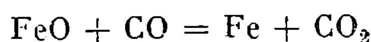
$$3Fe_2O_3 + CO = 2Fe_3O_4 + CO_2$$

Cu cît crește temperatura, reducerea este mai înaintată ; oxidul fero-feric, Fe_3O_4, este redus la oxid feros, FeO :



$$Fe_3O_4 + CO = 3FeO + CO_2$$

care, mai departe, este redus la fier :



$$FeO + CO = Fe + CO_2$$

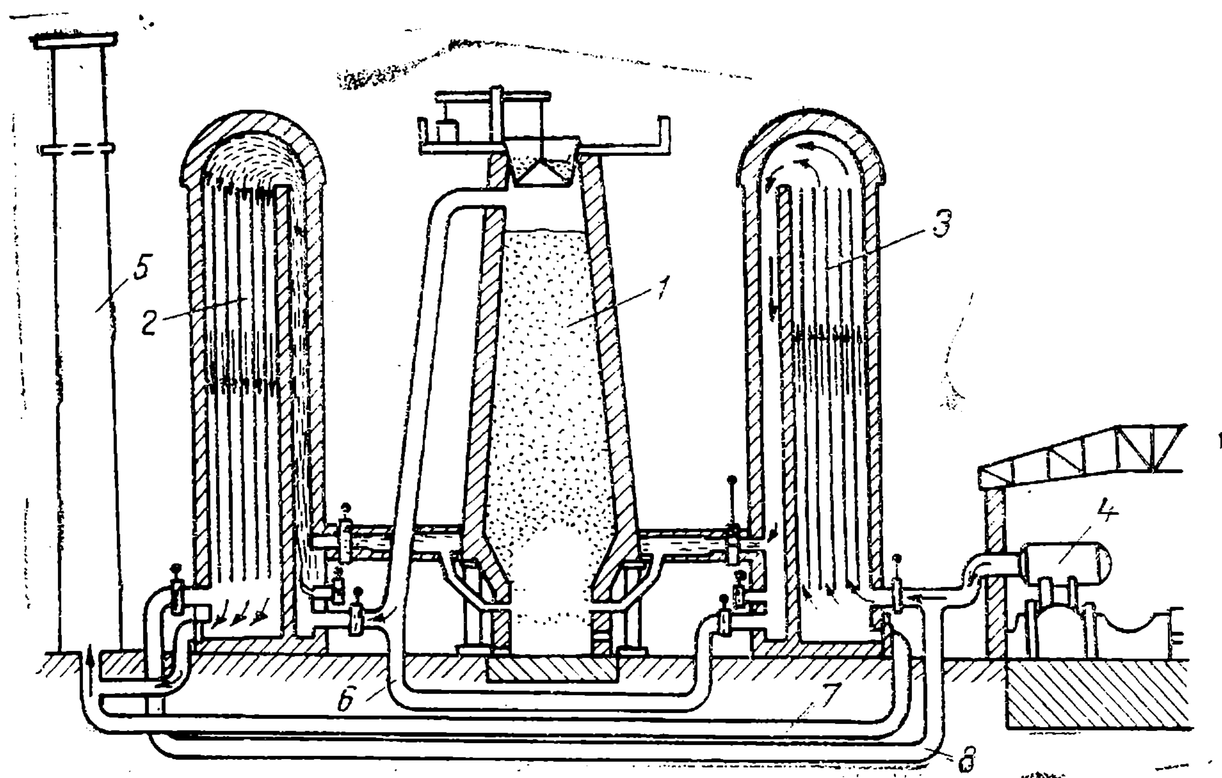
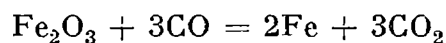


Fig. 201. Furnal pentru fabricarea fontei :

1 — furnal ; 2 — cauper încălzit cu flacără ; 3 — cauper care încălzește aerul de intrare ; 4 — suflantă ; 5 — coș de fum ; 6 — canal de gaze ; 7 — canal de fum ; 8 — canal de aer.

Considerînd toată zona de reducere, reacția fundamentală poate fi scrisă :



$$Fe_2O_3 + 3CO = 2Fe + 3CO_2$$

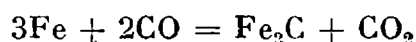
Fierul format continuă să coboare către partea inferioară a cuptorului. El intră în *zona de carburare*, unde temperatura crește de la 800 la 1 400°C.

În această zonă, fierul se îmbogățește în carbon. Acesta provine din descompunerea termică a oxidului de carbon din curentul gazos, la circa 1 000°C :



$$2CO = C + CO_2$$

El se depune în strat subțire pe fierul redus ; în timpul coborîrii fierului în furnal, din cauza creșterii temperaturii, carbonul intră din ce în ce mai mult în compoziția fierului și începe să se formeze carbura de fier :



$$3Fe + 2CO = Fe_3C + CO_2$$

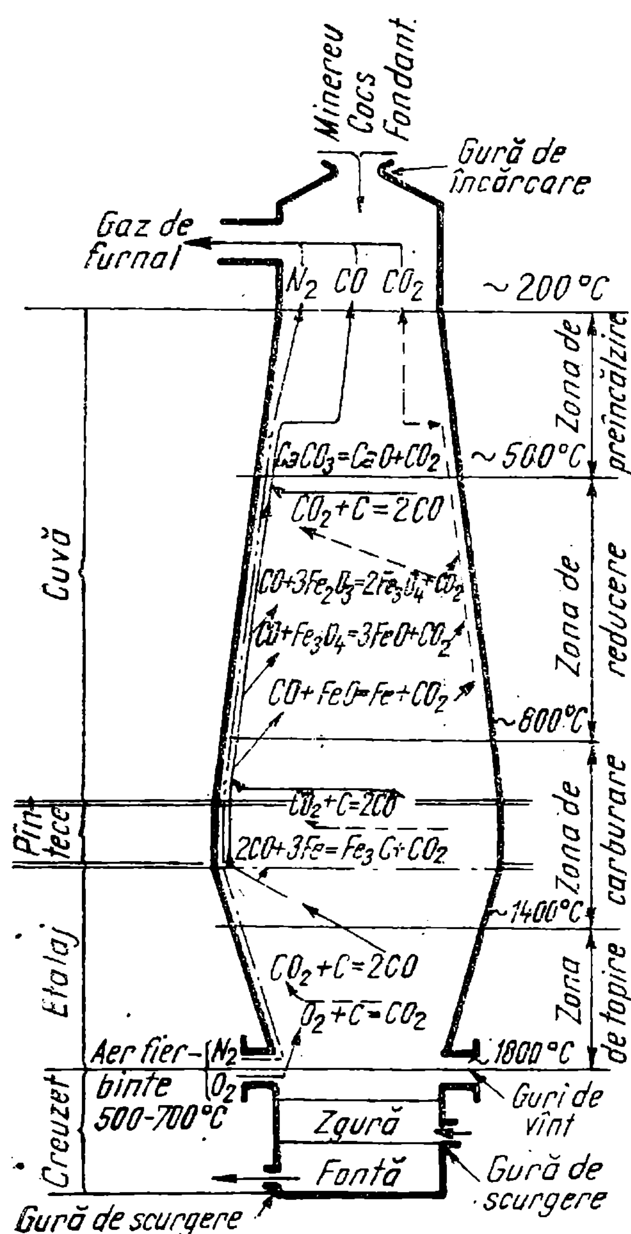


Fig. 202. Reacțiile chimice din furnal.

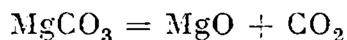
Cu cît fierul conține mai mult carbon, punctul său de topire este mai scăzut și astfel se topește mai repede. Fierul topit, picurînd printre straturile inferioare de cocs, mai primește și de la acesta carbon în compoziția lui.

După trecerea fierului prin *zona de topire*, corespunzătoare temperaturii maxime din furnal, 1 400—1 800°C, el continuă să curgă printre straturile de cărbune și se adună, topit, în creuzet.

O dată cu oxizii de fier se reduc și ceilalți oxizi care se găsesc în minereu, de exemplu MnO_2, P_2O_5, SiO_2, iar elementele respective se dizolvă în mare parte în fonta din creuzet.

În timpul reducerii oxizilor de fier, sterilul din minereu intră în reacție cu fondantul adăugat și formează zgura. De exemplu, oxizii de calciu și de magneziu proveniți prin descompunerea pe la 600°C a carbonaților respectivi:


$$CaCO_3 = CaO + CO_2$$


$$MgCO_3 = MgO + CO_2$$

reacționează cu silicea, formînd silicați de calciu și de magneziu:


$$CaO + SiO_2 = CaSiO_3$$


$$MgO + SiO_2 = MgSiO_3$$

Formarea zgurii are loc la 1 000—1 100°C. O dată cu creșterea temperaturii, zgura se topește și curge și ea prin straturile de cărbune, adunîndu-se în creuzet. Zgura fiind mai ușoară, plutește pe fonta topită, apărînd-o astfel de o reoxidare care ar putea fi produsă de aerul suflat prin gurile de vînt.

Atît fonta topită cît și zgura se scot separat prin deschiderile respective din creuzet. Fonta topită se toarnă direct în forme sau este transportată în oale speciale în vederea prelucrării în oțel.

Zgura conține de obicei 35—45% CaO, 2—6% MgO, 30—40% SiO_2, 7—17% Al_2O_3, 1—5% MnO, 0,5—1% FeO. Răcită brusc în apă, se solidifică într-o masă sticloasă și se poate întrebuința astfel la fabricarea unui ciment de furnal; prin turnare în forme se pot fabrica pietre de pavaj; granulată, se întrebuințează în construcții, iar în pulbere, ca masă izolantă.

Mersul ascendent al gazelor. Oxigenul din aerul încălzit la 500—700°C, care se introduce în furnal în regiunea cea mai fierbinte, reacționează cu cărbunele, oxidîndu-l la bioxid de carbon :



$$C + O_2 = CO_2 ; \qquad \Delta H = -94{,}2 \text{ kcal/mol}$$

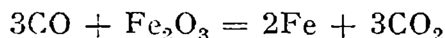
Reacția este însoțită de dezvoltare de căldură, care favorizează combustia. În mersul lui către partea superioară a furnalului, bioxidul de carbon întîlnește straturi de cărbune incandescent care îl reduc la oxid de carbon :



$$CO_2 + C = 2CO ; \qquad \Delta H = +41{,}2 \text{ kcal/mol}$$

Reacția se desfășoară cu absorbție de căldură; deci, temperatura zonei respective descrește.

Oxidul de carbon rezultat reduce oxidul de fier din straturile cu care se întîlnește în contra-curent :



$$3CO + Fe_2O_3 = 2Fe + 3CO_2$$

Bioxidul de carbon din nou format este redus la oxid de carbon; aceste reacții alternative au loc pînă cînd gazele ajung în zona de preîncălzire, unde temperatura mai scăzută nu mai permite reducerea bioxidului de carbon.

Gazele, cînd părăsesc furnalul, conțin circa 30% CO, 6—9% CO_2, 1—2% H_2, 1—2% CH_4, cum și azotul din aerul introdus în furnal. Deoarece gazele cedează căldura lor minereului pe care îl întîlnesc, la ieșirea din furnal au o temperatură de 200°C și o putere calorifică de circa 1 000 kcal/m³.

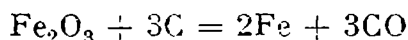
Gazele sînt purificate de praf și apoi folosite pentru încălzirea aerului ce urmează să fie suflat în furnal, încălzire care se face în recuperatoare de căldură (caupere). În modul acesta se realizează o economie de combustibil.

Cauperele sînt turnuri cilindrice construite din cărămizi refractare și străbătute de canale verticale. Gazele care vin de la furnal ard în cauper și încălzesc puternic pereții acestuia. Cînd cauperul este încălzit, se trece prin el aerul ce trebuie să intre în furnal, preîncălzindu-l în modul acesta.

Prisosul de gaze ieșite din furnal mai folosește și la încălzirea cuptoarelor Siemens-Martin, a cazanelor de abur, la alimentarea motoarelor cu gaz și în alte aplicații industriale. Se poate spune că furnalul este cel mai mare generator de gaz.

La unele furnale moderne, aerul suflat se îmbogățește cu oxigen, îmbunătățind astfel condițiile de funcționare (creșterea productivității furnalului, economie de combustibil, eliminarea preîncălzirii aerului în caupere etc.) și calitatea produsului obținut.

Furnalul electric. Furnalele electrice (fig. 203) au formă de turn cilindric, mai lat la bază, unde se găsesc mai mulți electrozi de grafit. Arcul voltaic produs între electrozi și minereu furnizează temperatura necesară reducerii minereului. Reducerea se face de cărbunele adăugat în cuptor :



$$Fe_2O_3 + 3C = 2Fe + 3CO$$

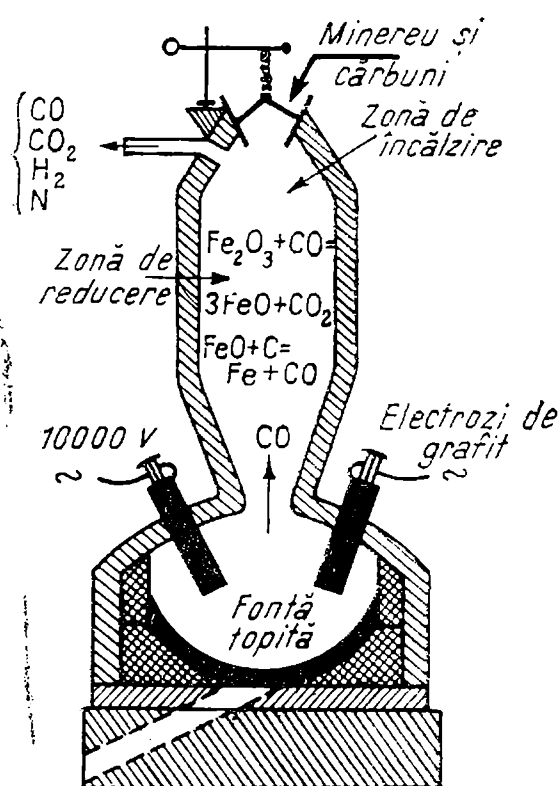


Fig. 203. Furnal electric.

cum și de oxidul de carbon format. Deoarece reacțiile în cuptor au loc fără introducere de aer dinafară, gazele care se formează conțin în majoritate oxid de carbon. Acesta nefiind amestecat cu aer, reacțiile se desfășoară mai repede decît în furnalele obișnuite.

Calitățile de fonte. Fonta conține pînă la 10 % substanțe străine, dintre care 2—5 % carbon, iar restul cantități mici de siliciu, mangan, fosfor, sulf, cupru, etc. provenite din minereu și care n-au fost reținute în zgură. Siliciul și manganul îmbunătățesc calitățile fontei; sulful o face mai fărîmicioasă, iar fosforul, mai fluidă.

Există trei categorii de fonte: fonte de turnătorie, fonte de afinare și feroaliaje.

Fonta de turnătorie este cenușie în spărtură; ea conține carbonul în cea mai mare parte sub formă de grafit, care îi dă culoarea, iar restul sub formă de cementită. Fonta de turnătorie se topește la 1 200 —1 500°C; se toarnă ușor și se poate lucra cu pila. Ea este folosită pentru radiatoare și calorifere, postamente de mașini, plite și ceaune de bucătărie etc.

Fonta de afinare conține carbonul sub formă de cementită, din care cauză are culoarea mai deschisă și este mai dură. Ea este folosită pentru fabricarea oțelului.

Feroaliajele servesc la fabricarea oțelurilor, unele ca dezoxidanți, altele pentru a introduce anumite componente în aliaj. După elementele pe care le conțin, se deosebesc: fonta oglindă, cu 6—22 % Mn, feromanganul, cu 25—80 % Mn, ferosiliciul, cu pînă la 15 % Si, ferocromul, cu 50—70 % Cr, feromolibdenul, cu 50—75 % Mo, ferowolframul, cu 70—80 % W, ferovanadiul, cu 30—50 % V, ferotitanul, cu 10—15 % Ti etc.

Feroaliajele se obțin de obicei în cuptoare electrice cu electrozi de cărbune grafitat, similare cu cuptoarele de la fabricarea carbidului. Ferosiliciul, ferocromul și feromanganul pot fi produse și în furnale.

Oțelul. Oțelul se deosebește de fontă prin conținutul mai mic de carbon cum și de alte elemente (Si, P, S, Mn etc.). El se obține din fontă prin reducerea conținutului procentual de elemente străine, prin oxidarea acestora. Operația se realizează insuflînd aer sub presiune prin fontă topită. Există mai multe procedee pentru fabricarea oțelurilor.

În *procedeul Bessemer* se folosesc cuptoare speciale în formă de pară, numite convertizoare (fig. 204), căptușite cu cărămizi refractare de natură acidă (cuarț). Convertizoarele sînt oscilante în jurul unui ax care se prelun-

gește în partea inferioară a convertizorului și prin care se introduce aer fierbinte, sub presiunea de 2 —4 at. Acesta străbate fonta topită de jos în sus, oxidînd impuritățile : carbonul este trecut în oxid de carbon, CO, fosforul în anhidridă fosforică, P_2O_5, siliciul în bioxid de siliciu, SiO_2, manganul în oxid, Mn_3O_4. Trecerea aerului în scopul decarburării fontei trebuie oprită în momentul în care fierul ar începe să se oxideze.

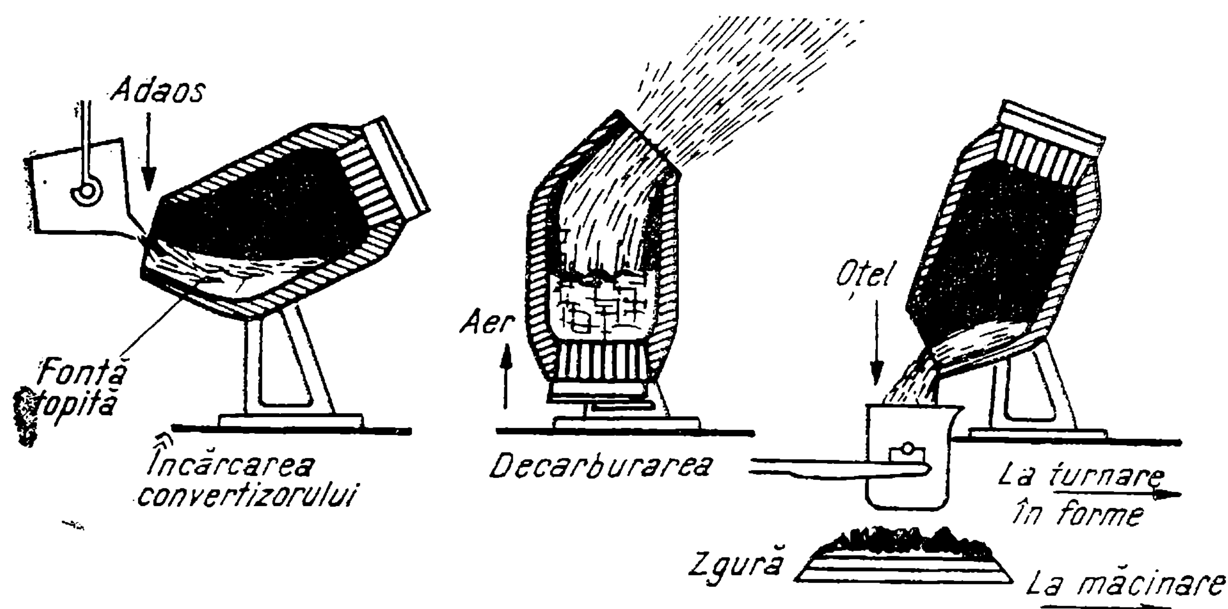
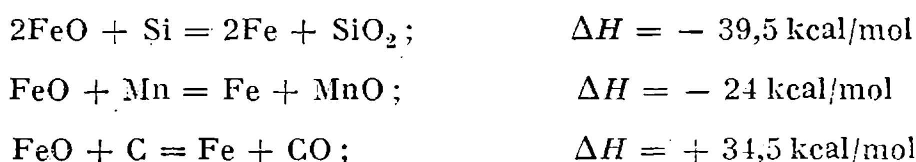


Fig. 201. Convertizor Bessemer pentru fabricarea oțelului.

Deoarece oxidările se fac cu dezvoltare de căldură, temperatura se ridică în timpul procesului la 1 600°C, ceea ce menține fierul în stare fluidă. Pentru dezoxidare se adaugă în topitură feromangan sau ferosiliciu (o dată cu aceasta se potrivesc și proporțiile cerute de mangan sau siliciu) :



$$2FeO + Si = 2Fe + SiO_2; \quad \Delta H = -39{,}5\ \text{kcal/mol}$$

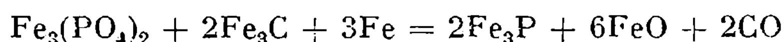
$$FeO + Mn = Fe + MnO; \quad \Delta H = -24\ \text{kcal/mol}$$

$$FeO + C = Fe + CO; \quad \Delta H = +34{,}5\ \text{kcal/mol}$$

Oxizii formați reacționează între ei și rezultă silicați de mangan și de fier.

Ca dezoxidanți se mai pot folosi aluminiul, vanadiul, titanul sau alte metale care prezintă mare afinitate pentru oxigen.

În convertizorul Bessemer se poate lucra numai cu fontă săracă în fosfor, deoarece fosforul reacționează cu carbura de fier, formînd fosfura de fier, Fe_3P :



$$Fe_3(PO_4)_2 + 2Fe_3C + 3Fe = 2Fe_3P + 6FeO + 2CO$$

Oxidul feros format concomitent reacționează cu silicea din căptușeală și rezultă un silicat, iar fosfura de fier trece în oțelul în curs de formare. Oțelul devine casant cînd conține mai mult decît 0,1 % fosfor.

Procedeul Thomas se deosebește de procedeul Bessemer numai prin natura căptușelii refractare a convertizorului ; la acest procedeu căptușeala

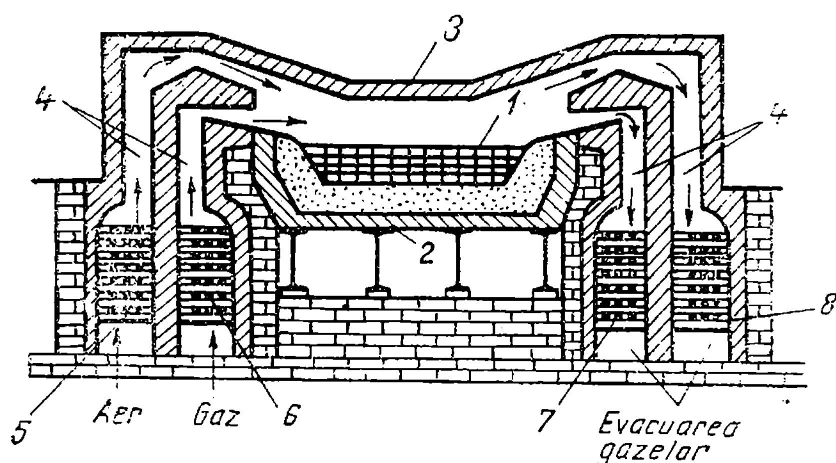


Fig. 205. Cuptor Siemens-Martin:
1 — spațiu de topire; 2 — vatra cuptorului; 3 — bolta cuptorului; 4 — canale pentru aducerea gazului și aerului și pentru evacuarea produselor de ardere; 5, 6, 7, 8 — camere de recuperare.

este de natură bazică (dolomit, carbonat de calciu). Cu procedeul Thomas se pot prelucra fonte bogate în fosfor. Pentru trecerea fosforului din fontă în zgură se adaugă CaO (var); rezultă o zgură cu pînă la 25% P_2O_5, sub formă de fosfat de calciu. Cum acesta este asimilabil de către plante, zgura Thomas se întrebuințează ca îngrășămînt agricol (*făină Thomas*).

În *procedeul Siemens-Martin* se folosește un cuptor cu vatră căptușită de material refractar bazic sau acid, care permite prelucrarea oricăror calități de fonte (fig. 205).

Fonta este introdusă prin uși laterale în cuptor, unde este încălzită cu gaze la 1 500 —1 900°C, cînd toate impuritățile sînt oxidate; masa topită se scurge apoi printr-un jgheab.

În partea inferioară a cuptorului se găsesc patru camere de recuperare a căldurii, umplute cu cărămizi de șamotă. Gazele din cuptor, avînd temperatura de circa 1 600°C, înainte de a fi evacuate străbat două din cele patru camere. După ce acestea sînt încălzite puternic, gazele fierbinți sînt îndrumate (printr-un sistem de ventile) în celelalte două camere. În acest timp, prin camerele încălzite se trec aer și gaze combustibile (de generator, de furnal sau de cocserie), care intră apoi în cuptor unde ard, formînd o flacără de 1 800°C. Din 20 în 20 min se schimbă direcția gazului combustibil și a aerului, cum și a gazelor arse. În modul acesta, o mare parte din căldura gazelor evacuate este valorificată. Deoarece la ieșirea din recuperator gazele mai au o temperatură de 500 —600°C, ele sînt folosite pentru diferite scopuri industriale.

În procedeul Siemens-Martin, pentru oxidarea impurităților (Si, Mn, C) se reglează flacăra care trece peste fontă, astfel încît să conțină un exces de oxigen, adică să fie oxidantă, sau se amestecă fonta cu minereuri oxidice de fier.

Spre deosebire de procedeul cu convertizor, la procedeul Siemens-Martin oxidarea este mult mai lentă (6 ore în loc de 20 min), dar decarburarea este mai înaintată.

După îndepărtarea impurităților prin formarea zgurii se pot adăuga oțelului feroaliaje (de crom, nichel, wolfram, vanadiu, molibden etc.) care îi măresc duritatea. Oțelul produs în acest procedeu este de calitate superioară celui obținut în convertizoarele Bessemer.

În cuptoarele Siemens-Martin se poate topi și fier vechi, pentru obținerea diferitelor calități de oțel. De aceea, aceste cuptoare au valoare

economică mai mare şi sînt mai răspîndite decît convertizoarele. Aproape 80% din producţia mondială de oţel este fabricată în cuptoare Siemens-Martin.

Procedeul LD foloseşte un convertizor care, după construcţie, nu se deosebeşte de celelalte convertizoare, dar are partea inferioară închisă. În fonta topită se suflă direct, pe deasupra, un curent de oxigen cu o presiune de 10—14 at. Folosirea oxigenului în convertizoare permite obţinerea unui oţel de aceeaşi calitate ca a oţelului Siemens-Martin cum şi topirea fierului vechi.

Transformarea fontei în oţel în convertizorul LD are avantajul unei productivităţi înalte şi a unui preţ de cost mai mic decît la elaborarea oţelului după alte procedee.

Procedeul electric este condiţionat de existenţa de energie electrică ieftină ca sursă de căldură necesară procesului metalurgic. Oţelul obţinut prin procedeul electric nu conţine impurităţi care ar putea fi introduse de către gazele de combustie (ca în procedeul Siemens-Martin) şi procentul de FeO este foarte mic, avînd în vedere că mediul nu este oxidant. Cum în cuptoarele electrice se pot realiza temperaturi mai înalte decît în celelalte procedee (pînă la 2 000°C), conducerea procesului de fabricaţie a oţelului se poate face independent de compoziţia fontei. De aceea, prin procedeul electric se pot realiza oţeluri speciale, de calităţi superioare.

După modul cum energia electrică este transformată în energie termică, se deosebesc :

— *cuptoare cu arc*, în care căldura este dată de un arc electric între doi sau mai mulţi electrozi (fig. 206);

— *cuptoare cu rezistenţă*, la care căldura se degajă prin trecerea curentului electric prin conductori cu rezistenţă electrică mare;

— *cuptoare cu inducţie*, la care căldura se degajă la trecerea curentului electric de inducţie prin metalul care se încălzeşte.

Cele mai folosite sînt cuptoarele cu arc.

Tratamente termice ale oţelurilor. Oţelul este mai dur decît fierul, mai elastic, mai puţin ductil şi maleabil şi se poate lucra cu ciocanul numai la cald. Toate proprietăţile oţelului se apropie de cele ale fontei cînd creşte conţinutul de carbon şi se apropie de cele ale fierului cînd scade conţinutul în carbon.

Carbonul imprimă oţelului proprietăţile lui principale, deşi mai sînt şi alte ele-

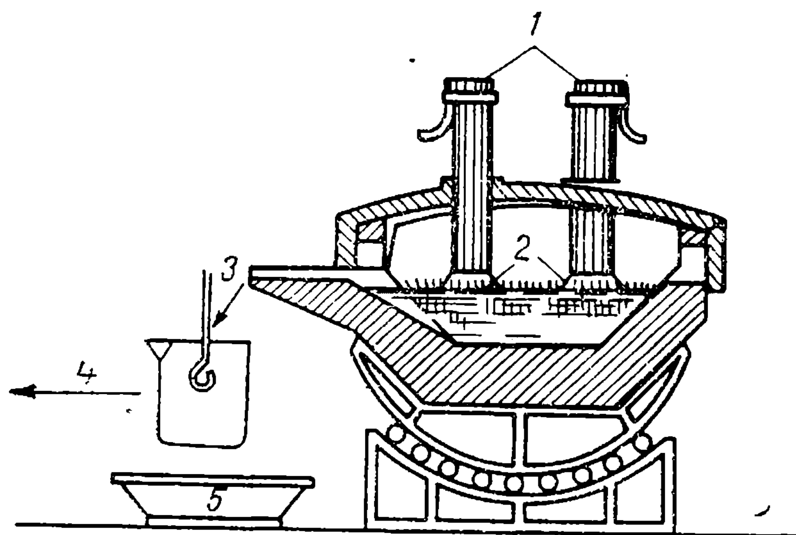


Fig. 206. Cuptor electric cu arc pentru fabricarea oţelului :

1 — electrozi de grafit ; 2 — arc electric ; 4 — oţel topit ; 4 — spre canalul de turnare ; 5 — zgură.

mente care influențează calitățile tehnice ale unui oțel, de exemplu siliciul, fosforul, manganul, sulful etc. Astfel, fosforul îl face fărîmicios la temperatura obișnuită, iar sulful la cald; manganul îi conferă o duritate mai mare și scade acțiunea dăunătoare a sulfului etc.

O caracteristică principală a oțelului este puterea de călire. *Călirea* este operația prin care oțelul dobîndește noi proprietăți, cînd, după o încălzire puternică, este răcit brusc prin introducere într-un lichid rece (apă, ulei, mercur). Acest caracter deosebește oțelul de fier. Prin călire, oțelul devine mai dur și casant; el poate zgîria sticla, are o mare elasticitate și rezistență electrică, dar nu se poate lucra cu pila.

Mărirea durității oțelului prin călire se explică prin faptul că la încălzire aliajele de fier-carbon (care conțin mai puțin de 1,7 %C) trec în austenită, care la răcire bruscă se transformă în martensită. Aceasta se caracterizează printr-o deosebită duritate. Temperatura necesară încălzirii variază în jurul a 900°C, depinzînd de conținutul de carbon al oțelului. Dacă se încălzește la o temperatură mai ridicată se separă perlita: duritatea oțelului scade, în schimb, crește rezistența. De aceea trebuie potrivită temperatura și durata de încălzire în așa mod încît să se obțină proporțiile necesare de martensită și perlită, care conferă oțelului duritate și rezistență.

Dacă răcirea oțelului se face lent austenita se descompune treptat în ferită și perlită și oțelul devine moale.

Altă posibilitate de a modifica unele proprietăți ale pieselor de oțel este aplicarea unor tratamente chimico-termice, de exemplu *cementarea*. Aceasta constă în introducerea unui element oarecare prin difuziune, la suprafața unui metal sau aliaj. Dintre cementările mai obișnuite, mai importantă este *cementarea cu carbon*. Ea se aplică pieselor din oțel moale, pentru a forma la suprafața lor un strat de cementită, care prin călire capătă duritatea mare, în timp ce miezul piesei rămîne neschimbat. Dacă oțelul se încălzește într-o atmosferă de amoniac, se formează la suprafața lui un strat de azoturi (nitruri) de fier, care sînt foarte dure. Operația se numește *nitrurare*. Tot așa se poate aplica la suprafața oțelului un strat de aliaj de fier și aluminiu, introducînd piesa de oțel în aluminiu topit sau încălzind-o într-un amestec de pulbere de aluminiu și oxid de aluminiu; operația se numește *alitare*.

Calitățile de oțel. După compoziția chimică există două categorii de oțeluri: oțelurile-carbon și oțelurile speciale.

Oțelurile-carbon sînt aliaje de fier cu carbon care mai pot conține și Mn, Si, S, P, în anumie limite admisibile. O ț e l u r i l e-c a r b o n o b i ș n u i t e sînt întrebuințate în construcții mecanice unde nu se cer condiții speciale de calitate. Ele au un conținut de sulf și fosfor de maximum 0,10 %. O ț e l u r i l e-c a r b o n d e c a l i t a t e au un grad de puritate mai ridicat și sînt folosite pentru piese supuse la solicitări deosebite.

Oțelurile speciale conțin în afară de componentele oțelului-carbon și alte elemente ca: Ni, Cr, V, W, Co, Be etc. sau au un conținut mai ridicat în Si sau Mn.

Proprietățile oțelurilor speciale sînt datorite influențelor pe care adaosurile în compoziția lor le exercită asupra componentelor structurale ale fierului. Astfel, nichelul, manganul, cromul sau vanadiul adăugate oțelurilor cauzează la răcirea lentă a topiturii formarea martensitei în locul perlitei, sau cînd aceste adaosuri se găsesc în cantități mai mari, a austenitei.

Adaosul de *nichel* mărește rezistența mecanică a oțelului; oțelul cu mai mult de 0,5 % Ni este folosit la construcții de mașini; oțelul cu 22 % Ni fiind mai rezistent la coroziune este adecvat pentru ventile ce lucrează în apa de mare; oțelul cu 24 —32 % Ni este folosit pentru rezistențe electrice (încălzitoare, mașini de călcat etc.); oțelul cu 36 % Ni, numit *invar*, avînd un foarte mic coeficient de dilatație, este folosit pentru confecționarea instrumentelor de precizie (pendule, roți de ceasornic etc.) și a măsurilor etalon etc.

Prezența *cromului* imprimă oțelului o duritate mai mare, deoarece el formează cu carbonul o carbură de crom, un compus foarte dur. Oțelurile speciale cu crom sînt folosite pentru confecționarea de unelte, bile și role de rulmenți, piese inoxidabile etc.

Vanadiul face ca structura oțelului să fie mai fină și mai densă decît a oțelului-carbon. Cantități infime de vanadiu măresc cu 50 % elasticitatea și rezistența la rupere a oțelului. Din aceste oțeluri se confecționează scule și părți de mașini mai solicitate.

Efectul prezenței *molibdenului* constă în creșterea rezistenței la alungire a oțelurilor; asemenea oțeluri se întrebuințează la unele piese de mașini solicitate în mod special.

Manganul, după proporția în care este introdus, imprimă oțelului diferite calități. Oțelurile cu 2 —6 % Mn sînt casante; dacă însă oțelul respectiv are un conținut foarte scăzut în carbon, atunci devine ductil și poate fi folosit la confecționarea de organe de mașini (ce sînt supuse la eforturi mari). Oțelurile cu 5 —7 % Mn sînt folosite la piesele care trebuie să aibă o mare duritate, dar o mică rezistență la șoc. Rezistența oțelului poate fi însă îmbunătățită prin tratamente speciale. Asemenea oțeluri sînt adecvate pentru confecționarea de fălci de concasoare, mori cu bile, încrucișări și macazuri pentru căile ferate etc.

Oțelul cu *wolfram*, în proporție de 3 —7 %, este întrebuințat pentru confecționarea magneților permanenți. Wolframul mărește stabilitatea oțelurilor și micșorează pericolul de fisurare în timpul forjării. Oțelurile „rapide“, numite astfel, deoarece din ele se confecționează cuțite și burghie folosite la viteză mare de tăiere, conțin un procent ridicat de wolfram (circa 14 %).

Siliciul, spre deosebire de celelalte elemente de aliere, nu influențează proprietățile mecanice ale oțelurilor decît dacă se găsește în proporție de 4 —5 %. El imprimă oțelului o rezistență și o tenacitate mare. Oțelurile cu 1 —4 % Si se folosesc în electrotehnică pentru confecționarea tolelor (miezului) de transformator, polilor de motoare și dinamuri etc.

La noi în țară, în anii construcției socialiste, au fost reconstruite și mecanizate furnalele existente, cum sînt cele de la Hunedoara, cuptoarele Siemens Martin de la Reșița și s-au construit noi agregate siderurgice de mare capacitate. Astfel, la Combinatul siderurgic din Hunedoara s-a pus în funcțiune unul din cele mai mari și mai moderne furnale din țara noastră și trei cuptoare Siemens-Martin de mare capacitate. Minereurile de fier pentru fabricarea fontei sînt pregătite în fabrici de „aglomerare“ (minereul de fier este aglomerat în prezența calcarului) la Reșița, Hunedoara și Teliuc. La toate furnalele s-a introdus gazul metan pentru combustie, micșorîndu-se în modul acesta cantitățile de cocs necesare combustiei. La uzinele

de tablă subțire“ din Galați s-au construit instalații noi de laminat tablă, iar la Roman s-a construit unul din cele mai puternice laminoare de țevi din lume. Este în curs de construcție noul combinat siderurgic de la Galați, cel mai mare din țară.

Proprietățile fizice ale fierului. Fierul chimic pur este un metal alb, lucios; are duritate mică (4,5), dar densitatea mare (7,86).

Fierul prezintă două forme structurale diferite după temperatura la care se găsește. Pînă la 906°C fierul are o rețea cubică centrată intern. Între 906 și 1 401°C, cubul elementar din rețeaua cristalină a fierului are fețele centrate. Peste 1 401°C, rețeaua cristalină revine la forma de cub centrat intern (fig. 207).

Fierul pur prezintă ca proprietate caracteristică feromagnetismul (v. „Proprietățile metalelor“), proprietate pe care o păstrează pînă la 768°C [1]). În această formă fierul este notat ca fier α. Prin fier δ se notează modificația fierului de aceeași structură ca și fierul α, dar fără proprietăți feromagnetice [2]). Modificația structurală a fierului stabilă între 906 și 1 401°C se notează ca fier γ (fig. 207).

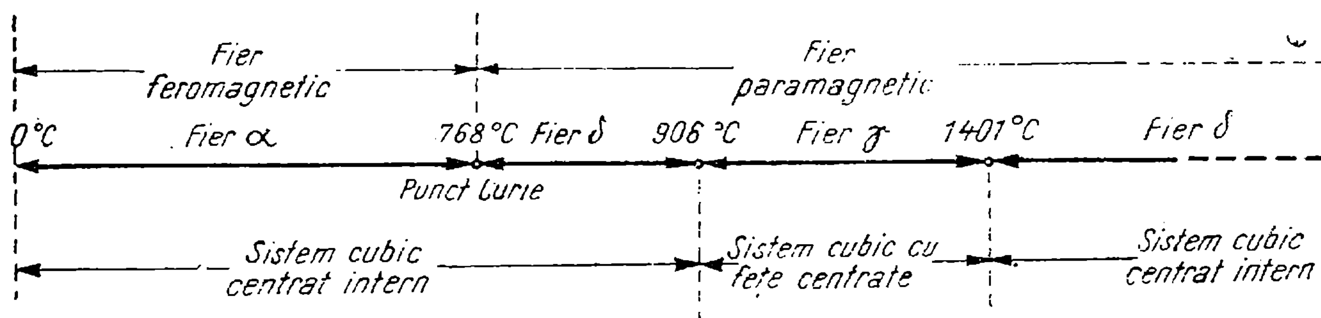


Fig. 207. Formele structurale ale fierului.

Spre deosebire de fierul care conține carbon, fierul pur își pierde magnetismul de îndată ce este îndepărtat din cîmpul magnetic. Pe această proprietate se bazează folosirea lui în electrotehnică, de exemplu ca miez de transformatoare.

Cînd fierul se aliază cu carbon, atomii de carbon se intercalează în rețeaua cristalină a fierului pur. Astfel, dacă în rețeaua cristalină a fierului γ, o parte din centrele și mijlocul muchiilor cubului elementar sînt ocupate de atomi de carbon, rezultă austenita. (Numărul de atomi de carbon intercalați în rețeaua cristalină a fierului variază între 1 și 8% atomi carbon față de atomii de fier.) În modul acesta rețeaua cristalină este lărgită uniform în toate direcțiile (fig. 208).

În mod similar, cînd în rețeaua cristalină a fierului α se intercalează atomi de carbon rezultă martensita. (Numărul de atomi de carbon intercalați în rețea variază între 1 și 6% atomi de carbon). Și în acest caz, rețeaua cristalină a fierului α este lărgită, însă în mod neuniform (fig. 209).

Deci austenita și martensita pot fi considerate soluții solide de carbon în fier.

În cazul cementitei, care este o combinație de fier și carbon, Fe_3C, rețeaua cristalină este diferită de a fierului pur; atomii de fier formează prisme în ale căror centre se găsesc atomii de carbon.

---

[1]) Temperatură la care fierul pierde brusc proprietățile magnetice (feromagnetismul trece în paramagnetism), constituind „punctul sau temperatura Curie“.

[2]) Inițial s-a notat ca fier β, fierul în domeniul de temperatură 768 — 906°C; nu s-a constatat însă nici o diferență între fierul β și fierul δ.

Proprietățile chimice ale fierului. Fierul este rezistent în aer uscat, la temperatură obișnuită; încălzit în aer la temperatură înaltă se oxidează și trece în oxid fero-feric, Fe_3O_4. (Acest oxid se formează la forjarea fierului încălzit la roșu.) În stare fin divizată este piroforic în curent de oxigen.

Fierul se combină ușor la cald cu clorul (formînd $FeCl_3$), cu sulful (cînd rezultă FeS), cu fosforul etc. Are tendința accentuată să se combine cu

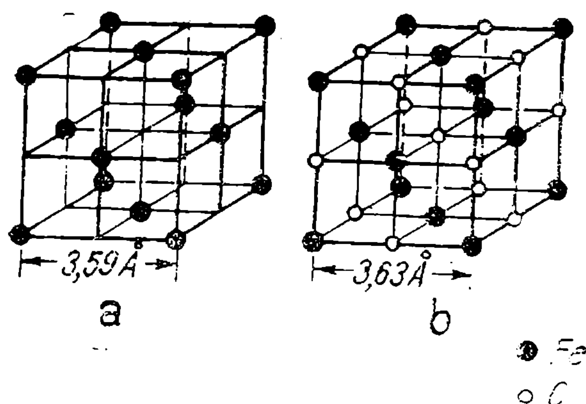


Fig. 208. Rețeaua cristalină a austenitei: *a* – fier; *b* – austenită.

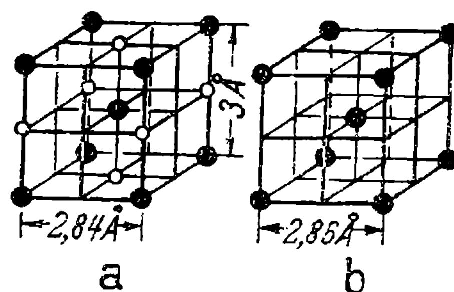


Fig. 209. Rețeaua cristalină a martensitei: *a* – martensită; *b* – fier α.

carbonul formînd carburi, care se dizolvă în masa metalică, imprimîndu-i calități speciale. De asemenea se poate combina cu siliciul.

La temperatură obișnuită, în absența aerului, fierul nu este atacat de apa pură, întrucît se formează un strat de hidroxid feros, $Fe(OH)_2$, care are acțiune protectoare. În prezența aerului se formează însă un strat de oxid de fier(III) hidratat, $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$, care fiind poros permite corodarea mai departe a fierului (ruginirea).

La temperaturi ridicate, fierul reacționează cu apa, formînd Fe_3O_4 și punînd în libertate hidrogen. (Una din cele mai vechi metode tehnice pentru obținerea hidrogenului constă în trecerea vaporilor de apă peste fier înroșit.)

Hidroxidul de sodiu diluat nu atacă fierul în absența aerului, întrucît ionii OH^- micșorează solubilitatea $Fe(OH)_2$ format superficial. În schimb, hidroxidul de sodiu concentrat atacă fierul chiar în absența aerului, la temperatură ridicată, deoarece se formează o combinație complexă, care fiind solubilă permite continuarea reacției asupra metalului.

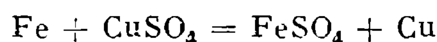
Conform poziției sale în seria tensiunilor electrochimice, fierul reacționează cu acizi diluați; în absență de aer se formează săruri de Fe(II) și hidrogen:



$$Fe + 2H^+ = Fe^{2+} + H_2$$

Acidul sulfuric concentrat, ca și acidul azotic, pasivizează fierul. Așa se explică de ce acești acizi se pot transporta în cisterne de oțel.

Fierul înlocuiește metalele mai puțin active din combinațiile lor. Se reamintește reacția între fier și sulfatul de cupru:



$$Fe + CuSO_4 = FeSO_4 + Cu$$

COMBINAȚIILE FIERULUI

În combinațiile sale, fierul manifestă de obicei stările de oxidare +2 și +3. Combinațiile de Fe(II) sînt considerate derivînd de la FeO, iar cele de Fe(III), de la Fe_2O_3. Mai rar există combinații în care fierul se găsește ca Fe(VI), de exemplu ferații, $M^I_2[FeO_4]$, cum este feratul de potasiu, $K_2[FeO_4]$, izomorf cu sulfatul de potasiu. Se cunosc și cîteva combinații în care fierul se găsește ca Fe(IV).

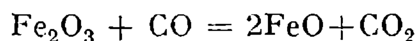
Majoritatea sărurilor de Fe(II) și Fe(III) sînt solubile în apă ; insolubili sînt fosfații, carbonatul și sulfurile.

Sărurile fierului pot forma cu ușurință săruri duble cu sărurile unor elemente mai puternic electropozitive.

COMBINAȚIILE FIERULUI CU OXIGENUL

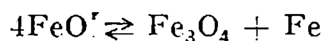
Cu oxigenul, fierul formează trei oxizi : oxidul de Fe(II), FeO, oxidul de Fe(III), Fe_2O_3, și oxidul de Fe(II)—Fe(III), Fe_3O_4 ; ei se găsesc foarte mult răspîndiți în natură.

Oxidul de fier(II) sau *oxidul feros*, FeO, se poate obține prin descompunerea termică a oxalatului de Fe(II) sau prin reducerea oxidului de Fe(III) cu hidrogen sau oxid de carbon :



$$Fe_2O_3 + CO = 2FeO + CO_2$$

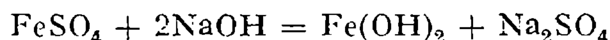
Este o pulbere neagră piroforă care se oxidează ușor trecînd în Fe_2O_3. Este stabil la temperaturi peste 570°C ; sub această temperatură se descompune :



$$4FeO \rightleftarrows Fe_3O_4 + Fe$$

Are caracter bazic ; prin combinare cu acizi dă ionul Fe^{2+}.

Hidroxidul de fier(II) sau *hidroxidul feros*, $Fe(OH)_2$, se obține prin acțiunea hidroxizilor alcalini asupra unei soluții de sare feroasă :



$$FeSO_4 + 2NaOH = Fe(OH)_2 + Na_2SO_4$$

Este un precipitat de culoare albă, care la aer se închide imediat la culoare, deoarece cu oxigenul formează oxidul de Fe(III) hidratat, de culoare brună.

Se dizolvă ușor în acizi. Cu hidroxidul de sodiu concentrat, $Fe(OH)_2$ trece în *hidroxoferat (II) de sodiu*, $Na_2[Fe(OH)_4]$.

Oxidul de fier(III) sau *oxidul feric*, Fe_2O_3, se găsește în natură ca mineralul *hematit* care are structura corindonului (α—Al_2O_3), anume hexagonal compactă, și se numește α—Fe_2O_3. El constituie o materie primă importantă pentru extragerea fierului. Oxidul de Fe(III) se poate prepara și prin calcinarea oxidului de Fe(III) hidratat, cînd are structură cubică compactă și se numește γ—Fe_2O_3. Se prezintă ca o pulbere roșie sau ca o masă cristalină de culoare închisă, foarte rezistentă față de acizi. În stare topită

este folosit la prepararea electrozilor, diafragmelor și vaselor care trebuie să aibă o mare rezistență (în procese chimice și electrolitice). Uneori se adaugă în compoziția unor vopsele (cînd este cunoscut sub numele de „minin de fier“, „ocru roșu“ sau „roșu de Veneția“ etc.). De asemenea folosește drept catalizator la prepararea anhidridei sulfurice, în ceramică pentru smalțuri, în industria textilă ca mordant, în industria cauciucului etc.

Oxidul de Fe(III) hidratat se găsește răspîndit în natură ca diferite minerale în a căror compoziție conținutul de apă variază. Numai *limonitul*, care este aparent amorf, și modificația lui cristalină, *goethitul*, au un conținut definit de apă, corespunzător formulei $Fe_2O_3 \cdot H_2O$, respectiv $FeO(OH)$, adică de oxihidroxid de fier(III).

Preparat prin tratarea unei soluții a unei săr de Fe(III) cu amoniac sau cu un hidroxid alcalin se prezintă sub forma unui gel de culoare brun-roșiatică, cu conținut variabil de apă, $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$. Proaspăt precipitat are mare putere de adsorbție. Oxidul de Fe(III) hidratat reacționează ușor cu acizii diluați, formînd săruri; poate reacționa și cu hidroxizi alcalini concentrați la cald, formînd ferați (III) ca, de exemplu, feratul (III) de sodiu, $NaFeO_2$. Prin urmare, oxidul de Fe (III) are caracter amfoter, dar mai slab acid decît hidroxidul de aluminiu.

Sub formă coloidală se întrebuințează la purificarea apelor, în industria hîrtiei, ca liant al pietrelor artificiale și în medicină.

Oxidul de Fe (II)-Fe (III) sau *oxidul fero-feric*, Fe_3O_4, este o combinație dublă de oxid de Fe(II) și oxid de Fe(III), $FeO \cdot Fe_2O_3$, din clasa spinelilor, care se găsește în natură ca mineralul *magnetit*; se poate prepara prin trecerea vaporilor de apă peste fier încălzit la roșu sau prin calcinarea peste 1 400°C a Fe_2O_3. Este o pulbere neagră, cristalină, foarte rezistentă față de acizi. Are proprietăți feromagnetice și o bună conductibilitate electrică, din care cauză este folosit drept material pentru electrozi, mai ales pentru electroliza clorurilor alcaline și a sulfaților. Se mai folosește în compoziția termitului.

COMBINAȚIILE FIERULUI CU SULFUL

Din combinarea directă a sulfului cu fierul pot rezulta două sulfuri: monosulfura, FeS, și disulfura, FeS_2.

Sulfura de fier (III) sau *monosulfura de fier*, FeS, se găsește răspîndită în natură ca mineralul *pirotină*, cristalizată în sistemul hexagonal (de obicei conține și nichel ,folosindu-se ca minereu pentru extragerea acestui metal).

În industrie se obține prin topirea directă a fierului cu sulful, cînd rezultă în formă compactă de culoare neagră-cenușie. Se folosește pentru prepararea hidrogenului sulfurat (prin tratare cu acizi).

Bisulfura de fier, FeS_2, se găsește răspîndită în natură sub formă de *pirită*, care cristalizează în sistemul cubic, sau ca *marcasită*, care cristalizează în sistemul rombic, ambele de culoare galbenă strălucitoare. Prin

încălzire pierde ușor sulful; la încălzire înaintată are loc o prăjire și rezultă Fe_2O_3 și SO_2, reacție folosită la obținerea bioxidului de sulf necesar la fabricarea acidului sulfuric.

SĂRURILE FIERULUI

SĂRURILE FIERULUI (II)

Sărurile de fier (II) se obțin prin tratarea fierului cu acizii respectivi diluați. Ele sînt în mare parte solubile în apă: soluțiile lor sînt colorate verzui de către ionul Fe^{2+}. În soluție au reacție acidă din cauza hidrolizei. Cele mai multe săruri pot forma combinații complexe, îndeosebi cu sărurile metalelor alcaline sau de amoniu.

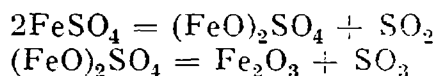
În general, combinațiile fierului(II) au tendință să treacă în combinațiile respective ale fierului(III), mai ales sub acțiunea oxidanților puternici.

Dintre sărurile de fier(II), adică feroase, mai importante sînt: clorura, sulfatul, carbonatul și unele combinații complexe.

Clorura de fier (II) sau *clorura feroasă*, $FeCl_2$, se obține tratînd strunjitură de fier cu acid clorhidric, gazos sau soluție, după cum trebuie să se obțină sarea anhidră sau sarea hidratată, $FeCl_2 \cdot 6H_2O$. Este delicvescentă și foarte solubilă în apă și alcool.

Cu cloruri ale unor metale mai puternic electropozitive formează săruri duble de tipul $M^I_2[FeCl_4]$, *tetracloroferații* (II). Clorura de Fe(II) se întrebuințează ca mordant în vopsitoria textilă, în metalurgie etc.

Sulfatul de fier (II) sau *sulfatul feros*, $FeSO_4$, sub formă hidratată $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (*calaican*), este cea mai importantă sare de fier. În industrie se obține prin tratarea deșeurilor de fier cu acid sulfuric diluat sau ca produs secundar la fabricarea alaunului de crom. Se prezintă sub formă de cristale verzi, transparente. La aer se alterează și trece în sulfat de Fe(III) de culoare galbenă-brună. Este solubil în apă. Prin încălzire pierde apa de cristalizare trecînd în sarea anhidră, care este o pulbere albă. Prin calcinare se descompune conform reacției:



$$2FeSO_4 = (FeO)_2SO_4 + SO_2$$
$$(FeO)_2SO_4 = Fe_2O_3 + SO_3$$

Sulfatul de Fe(II) formează cu sulfații alcalini sau cu sulfatul de amoniu, sulfați dubli, ca de exemplu sulfatul dublu de fier și amoniu, $(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O$, *sarea lui Mohr*.

Sulfatul de Fe(II) are întrebuințări ca reducător, la fabricarea unor pigmenți albaștri, la prepararea cernelurilor și a unor coloranți pentru textile, la purificarea apelor, în agricultură pentru combaterea unor boli ale plantelor, ca ierbicid și insecticid, la impregnarea lemnului, în metalurgie etc.

Carbonatul de fier (II) sau *carbonatul feros*, $FeCO_3$, se găsește în natură cristalizat în romboedre, ca mineralul *sideroză*, sau dizolvat în ape

minerale ce conțin bioxid de carbon, sub formă de carbonat acid de fier, $Fe(HCO_3)_2$. La aer, asemenea ape feruginoase pierd bioxidul de carbon; se separă $FeCO_3$ care apoi suferă o descompunere și o oxidare de către oxigenul din aer. De aici provine colorarea roșiatică pe care o au uneori aceste ape.

Complecșii de fier (II) sînt de obicei octaedrici. Astfel, halogenurile de fier(II) pot forma cu amoniacul combinații complexe care conțin ionul hexamminoferat, (II) $Fe[(NH_3)_6]^{2+}$; ele nu sînt stabile în apă. Ionul hexacianoferat (II), $[Fe(CN)_6]^{4-}$ denumit obișnuit ferocianură, este un foarte stabil și bine cunoscut ion complex al fierului (II). El formează un număr mare de săruri cu diferiți cationi.

Hexacianoferatul(II) de potasiu sau *ferocianura de potasiu*, $K_4[Fe(CN)_6]$, este cea mai importantă dintre combinațiile complexe ale fierului bivalent. Se obține tratînd o soluție a unei sări de Fe(II) cu cianură de potasiu. La început se formează un precipitat alb de cianură feroasă:


$$Fe^{2+} + 2CN^- = Fe(CN)_2$$

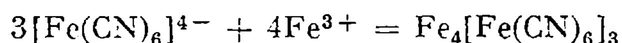
care imediat reacționează cu cianura în exces:


$$Fe(CN)_2 + 4KCN = K_4[Fe(CN)_6]$$

Ferocianura de potasiu este solubilă în apă; din soluție apoasă cristalizează cu trei molecule de apă, în cristale monoclinice, galbene.

Nu este toxică, deoarece ionul $[Fe(CN)_6]^{4-}$ este foarte stabil și nu pune în libertate ionii CN^-. Deci, nu dă reacțiile caracteristice nici ale ionilor Fe^{2+}, nici ale ionilor CN^-.

Ferocianura de potasiu, tratată cu o sare de fier(III), dă un precipitat albastru, numit *albastru de Berlin* (sau *albastru de Prusia*), folosit și ca pigment:


$$3[Fe(CN)_6]^{4-} + 4Fe^{3+} = Fe_4[Fe(CN)_6]_3$$

Ea se mai întrebuințează la prepararea cianurii de potasiu, la cementarea oțelului, în vopsitoria textilă și în chimia analitică.

SĂRURILE FIERULUI (III)

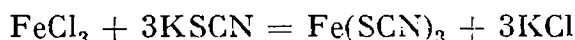
Sărurile de fier (III) se obțin prin oxidarea (de exemplu cu acid azotic) a sărurilor de fier (II) corespunzătoare sau prin tratarea oxidului feric hidratat cu acizii respectivi. Cea mai mare parte din sărurile de Fe(III) sînt solubile în apă; soluțiile respective sînt de culoare galbenă-brună și au caracter acid din cauza hidrolizei. Reducători puternici, ca clorura stanoasă, hidrogenul sau hidrogenul sulfurat, în soluție acidă, reduc cantitativ sărurile de Fe(III) în săruri de Fe(II). Sărurile de Fe(III) ca și cele de Fe (II) au tendința să formeze săruri complexe.

Dintre sărurile de Fe(III), mai importante sînt: clorura, sulfatul, tiocianatul și unele combinații complexe.

Clorura de fier (III) sau *clorura ferică*, $FeCl_3$, se obține anhidră, prin trecerea unui curent de clor peste fier încălzit; în tehnică se prepară tratînd fierul cu o soluție de acid clorhidric sau trecînd un curent de clor printr-o soluție de $FeCl_2$ și evaporînd soluția obținută. Clorura ferică cristalizează de obicei cu șase molecule de apă, $FeCl_3 . 6H_2O$, în cristale galbene. În stare anhidră, cristalizează în foițe hexagonale, care în lumină incidentă au irizații verzi metalice, iar în transparență sînt roșii; este puternic delicvescentă. Clorura de Fe(III) este solubilă în apă, soluția avînd caracter acid din cauza hidrolizei. Cu clorurile unor elemente mai puternic electropozitive formează cloruri duble de tipul $M^I[FeCl_4]$ și $M_2^I[FeCl_5]$. Clorura de Fe (III) produce coagularea albuminelor. Pe această proprietate se bazează folosirea ei ca hemostatic (coagulînd albuminele din sînge, oprește hemoragiile). Ea se mai folosește ca oxidant în industria coloranților organici, drept mordant în imprimeria textilă, dezinfectant și epurator pentru apă, în metalurgie etc.

Sulfatul de fier (III) sau *sulfatul feric*, $Fe_2(SO_4)_3$, se obține prin oxidarea soluțiilor de sulfat de fier(II) cu acid azotic sau prin tratarea oxidului de fier cu acid sulfuric concentrat. Este folosit ca mordant în textile, la prepararea *albastrului de Berlin*, la prepararea alaunilor de fier, $M^I Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, cum este alaunul feriamoniacal, $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, sau alaunul de fier și potasiu $KFe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, întrebuințat în industria textilă.

Tiocianatul (rodanura) de fier(III), $Fe(SCN)_3$, este un compus de culoare roșie, obținut prin tratarea unei săruri de fier(III) cu un tiocianat alcalin sau de amoniu:

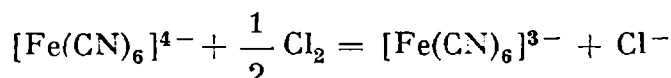


$$FeCl_3 + 3KSCN = Fe(SCN)_3 + 3KCl$$

Deoarece totdeauna cînd ioni Fe^{3+} sînt în contact cu ioni SCN^- se formează tiocianatul feric, cu colorație roșie caracteristică, această reacție este folosită pentru recunoașterea prezenței sărurilor ferice. Ionii Fe^{2+} nu dau această reacție.

Complecșii de fier (III) se cunosc în număr mare. Ionul hexaacvoferat (III), $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$, există în soluții puternic acide de săruri ferice, cum și în săruri cristaline puternic hidratate. Afinitatea fierului(III) pentru ammine ca liganzi este slabă; mare este însă afinitatea pentru liganzi care se coordinează prin intermediul oxigenului. Cu ionul de cianură este cunoscut numai ionul hexacianoferat (III), $[Fe(CN)_6]^{3+}$ denumit uzual *fericianură.*

Hexacianoferatul (III) de potasiu sau *fericianura de potasiu*, $K_3[Fe(CN)_6]$, cea mai importantă combinație complexă a fierului(III), se obține prin oxidarea ferocianurii de potasiu, de exemplu cu clor:

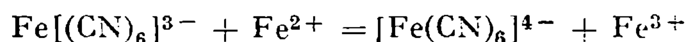


$$[Fe(CN)_6]^{4-} + \frac{1}{2} Cl_2 = [Fe(CN)_6]^{3-} + Cl^-$$

Este o substanță cristalină de culoare roșie, solubilă în apă. Este toxică, deoarece fiind instabilă, pune în libertate ioni CN^-. Prin tratarea fericianu-

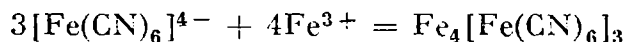
rii de potasiu cu o sare de fier (III) se obține un precipitant numit *albastrul lui Turnbull.*

În prima etapă are loc un schimb de sarcini între fierul existent sub formă de ioni liberi și fierul legat complex :



$$Fe[(CN)_6]^{3-} + Fe^{2+} = [Fe(CN)_6]^{4-} + Fe^{3+}$$

după care se produce reacția :



$$3[Fe(CN)_6]^{4-} + 4Fe^{3+} = Fe_4[Fe(CN)_6]_3$$

Prin urmare, precipitatele de albastru de Berlin și albastrul lui Turnbull sînt în principiu identice.

COBALTUL, Co

Răspîndire în natură. Cobaltul este extrem de răspîndit în natură, mai ales sub formă de arseniuri : *smaltina* (arseniură de cobalt, $CoAs_2$) și *cobaltina* (sulfoarseniură de cobalt, CoAsS). De cele mai multe ori, mineralele de cobalt însoțesc mineralele de nichel.

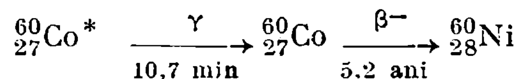
Zăcămintele bogate de minerale de cobalt se găsesc în Katanga (Congo), Canada, Scandinavia.

Preparare. Sursele cele mai importante pentru obținerea cobaltului sînt reziduurile obținute la topirea minereurilor arsenifere de nichel, cupru și plumb. Prepararea cobaltului pur este destul de complicată, mai ales în ceea ce privește separarea lui de nichel. De obicei, prepararea se oprește la oxidul de cobalt, folosit ca atare ca pigment albastru pentru ceramică.

Astăzi, în măsură crescîndă se efectuează însă și obținerea cobaltului metalic, prin reducerea cu cărbune de lemn a oxidului de cobalt rezultat prin prăjirea smaltinei și supus unei serii de operații de separare și purificare, sau prin reducerea cu hidrogen a unui complex de cobalt.

Proprietăți. Cobaltul este un metal asemănător fierului. Ca și acesta, este greu, are un punct de topire relativ înalt și este feromagnetic. Spre deosebire de fier este dur și rezistent.

Dintre izotopii cobaltului, izotopul ^{60}Co prezintă proprietăți radioactive ; el trece într-un izotop al nichelului conform schemei :



$$^{60}_{27}Co^* \xrightarrow[10,7\ min]{\gamma} {}^{60}_{27}Co \xrightarrow[5,2\ ani]{\beta^-} {}^{60}_{28}Ni$$

La temperatură obișnuită, cobaltul este stabil la aer și umiditate ; la temperatură ridicată se oxidează la aer. Ca pulbere este piroforic. Se combină ușor cu halogenii. La temperatură mai ridicată se combină și cu sulful, fosforul, arsenul, antimoniul etc. Este atacat de acizi minerali diluați ; acidul azotic concentrat îl pasivizează. Cu fierul și nichelul formează cristale mixte.

Întrebuințări. Cobaltul ca metal este folosit pentru aliaje. Izotopul ^{60}Co, întrucît are o radiație pătrunzătoare și viață radioactivă lungă, este utilizat ca sursă de radiații, de exemplu în tehnică pentru cercetarea metalelor, în medicină în tratamentul cancerului etc.

Aliajele de cobalt sînt foarte rezistente la coroziune; ele au mare duritate și elasticitate, mai ales aliajele cu crom cu adaos de wolfram și molibden. *Stelitul* este un aliaj format din 40—55% Co, 15—35% Cr, 10—25% W, 1,5—2,5% C, pînă la 5% Fe și, uneori, puțin mangan și siliciu. Avînd o duritate foarte mare este utilizat pentru cuțite de strung. *Widia* este o carbură de wolfram cementată cu cobalt și folosită ca „metal dur".

COMBINAȚIILE COBALTULUI

Descreșterea stabilității spre stări de oxidare superioare și stabilitatea stării +2 (în comparație cu starea +3), observată la Ti, V, Cr, Mn și Fe, se manifestă și la cobalt.

Cobaltul formează combinații în care gradele de oxidare sînt +1, +2, +3 și +4. De obicei, în combinațiile simple, cobaltul este sub formă de Co (II), iar în combinațiile complexe, sub formă de Co(III).

COMBINAȚIILE COBALTULUI CU OXIGENUL

Cu oxigenul, cobaltul formează *oxidul de cobalt*(II) sau *oxidul cobaltos*, CoO, și oxidul de cobalt(III) sau *sescvioxidul de cobalt* sau *oxidul cobaltic*, Co_2O_3, care sînt oxizi bazici, cum și *oxidul mixt*, Co_3O_4. *Bioxidul de cobalt*, CoO_2, nu a fost separat în stare pură.

Toți oxizii de cobalt, prin încălzire puternică, trec în Co_3O_4, iar prin reducere cu hidrogen trec în cobalt metalic.

Oxidul de cobalt (II) sau *oxidul cobaltos*, CoO, rezultă prin încălzire în absența aerului, a hidroxidului, carbonatului sau azotatului de Co(II). Este o pulbere de culoare verde închisă, formată din cristale cubice mărunte. Prin încălzire la 400—500°C, în atmosferă de oxigen, trece în Co_3O_4, care are structură spinelică. Prin calcinare cu oxid de aluminiu formează combinația dublă $CoO.Al_2O_3$, de culoare albastră (*albastrul lui Thénard*), iar prin calcinare cu oxid de zinc formează combinația dublă CoO.ZnO, de culoare verde (*verdele lui Rinmann*), ambele de tipul spinelilor.

Hidroxidul de cobalt (II) sau *hidroxidul cobaltos*, $Co(OH)_2$, rezultă la tratarea unei soluții de sare cobaltoasă cu un hidroxid alcalin, sub forma unui precipitat albastru care cu timpul devine roz. Oxidat de oxigenul din aer sau de alți oxidanți trece în oxidul cobaltic hidratat, $Co_2O_3 \cdot xH_2O$, și parțial în bioxid de cobalt hidratat, $CoO_2 \cdot xH_2O$. În soluție de hidroxizi alcalini se dizolvă dînd o soluție albastră închisă ce conține ioni $[Co(OH)_4]^{2-}$.

SĂRURILE COBALTULUI

SĂRURILE COBALTULUI (II)

Majoritatea sărurilor simple de cobalt derivă de la Co(II). Ele sînt solubile în apă. Atît în forma hidratată cît și în soluție sînt de culoare roz; prin încălzire devin albastre.

Combinațiile de cobalt (II) hidratate nu sînt de fapt săruri simple, ci combinații complexe care conțin apa legată de metal. Prin încălzire pot fi trecute însă cu ușurință în combinații anhidre. În afară de apă, combinațiile de Co(II) pot adiționa și amoniac, de exemplu $[Co(NH_3)_6]SO_4$ sau $[Co(NH_3)_6]Cl_2$.

Dintre sărurile de Co(II), mai importante sînt: clorura, azotatul și sulfatul.

Clorura de cobalt (II) sau *clorura cobaltoasă*, $CoCl_2$, este o pulbere de culoare albastră ce se obține prin arderea cobaltului în curent de clor. Este foarte solubilă în apă (soluția avînd culoarea roz). Cu apă formează mai mulți hidrați de culori diferite. De exemplu, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ este colorat în roz; $CoCl_2 \cdot 4H_2O$ este roșu; $CoCl_2 \cdot 2H_2O$ este roz-violet; $CoCl_2 \cdot H_2O$ este albastru-violet.

Hexahidratul, chiar în soluție, prin încălzire își schimbă culoarea în albastru. Această schimbare de culoare se datorește deshidratării.

Clorura de cobalt anhidră fiind foarte higroscopică, la aer devine roz; de aceea este folosită ca indicator de umiditate atmosferică (hîrtie de filtru îmbibată cu clorură de cobalt).

Azotatul de cobalt (II) sau *azotatul cobaltos*, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, se obține de obicei prin tratarea cobaltului sau a oxidului de cobalt cu acid azotic diluat. Cristalizează în cristale monoclinice roșii-carmin, foarte solubile în apă. Prin încălzire pierde din apa de cristalizare, iar la temperaturi mai înalte trece în oxid de cobalt.

Este folosit la prepararea pigmenților, în industria ceramică și a porțelanului pentru glazuri colorate și ca reactiv în laborator.

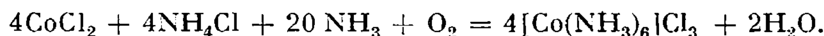
SĂRURILE COBALTULUI (III)

Se cunoaște un număr mic de săruri simple de Co(III). De la acesta derivă majoritatea combinațiilor complexe. Complecșii cobaltului sînt colorați diferit și în comportarea lor se aseamănă cu complecșii fierului (III) și cromului(III). Ei au importanță în chimia analitică. Astfel, hexanitrocobaltatul de sodiu, $Na_3[Co(NO_2)_6]$, este folosit ca reactiv, întrucît cu ionii de potasiu dă hexanitrocobaltatul de potasiu, $K_3[Co(NO_2)_6]$, un precipitat cristalin de culoare galbenă, foarte puțin solubil în apă rece și insolubil în alcool și eter. El mai este folosit ca pigment galben (*galben de cobalt*) pentru vopsele și în ceramică, deoarece prin topire imprimă silicaților nuanțe frumoase albastre.

Cobaltul (III) manifestă, în general, o deosebită afinitate pentru donori cu azot; majoritatea complecșilor lui conțin amoniac, ammine, grupe nitro (NO_2) etc.

Amminele cobaltului formează o clasă importantă de combinații ale cobaltului (III). Se cunosc peste 2 000 de ammine ale cobaltului. Ele se obțin în mod general cînd soluții amoniacale de săruri de cobalt(II), con-

ținînd un exces de săruri de amoniu, sînt supuse oxidării, fie cu oxigenul din aer, fie cu un agent energic de oxidare. Astfel, oxidînd o soluție amoniacală de clorură de Co(II) cu ajutorul aerului, se separă cristale galbene-portocalii de clorură hexammino-cobaltică, $[Co(NH_3)_6Cl_3$:



$$4CoCl_2 + 4NH_4Cl + 20\,NH_3 + O_2 = 4[Co(NH_3)_6]Cl_3 + 2H_2O.$$

Pe lîngă sarea galbenă, din soluție se mai poate obține o combinație care conține cinci molecule de NH_3 și o moleculă de H_2O legată complex de cobalt, adică clorură acvopentammino-cobaltică, $[Co(H_2O)(NH_3)_5]Cl_3$. În aceeași soluție se mai poate obține o combinație de culoare purpurie, care conține legate complex, cinci molecule de NH_3 și un atom de clor, adică clorura cloropentammino-cobaltică, $[CoCl(NH_3)_5]Cl_2$.

Se cunosc de asemenea și o serie de tetrammine, triammine și diammine ; nu se cunosc însă monoammine.

În afară de cloruri există sulfați, azotați, carbonați etc. de hexammino-cobalt(III) ; prin urmare, cationul amminic $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ se comportă ca un metal puternic electropozitiv.

Dacă cele șase molecule de NH_3 din hexammina inițială sînt substituite prin șase radicali monovalenți electronegativi, se obțin anioni complecși ; se cunosc deci hexaoxalocobaltați, hexacianocobaltați, hexanitrocobaltați, etc. cu formula generală $M_3^I[CoX_6]$. Dintre aceștia, cei mai cunoscuți sînt hexanitrocobaltații (III), $[Co(NO_2)_6]^{3-}$.

Studiul complecșilor de cobalt a permis obținerea multor concluzii importante pentru stabilirea teoriei electronice a valenței coordinative.

NICHELUL, Ni

Răspîndire în natură. Nichelul se găsește în natură ca *nichelină* (arseniură de nichel, Ni_2As_2), *gersdorfit* (sulfoarseniură de nichel, NiAsS), cum și într-o serie de minerale complexe, ca de exemplu *garnieritul* (un silicat de nichel și magneziu cu compoziția variabilă) sau *pirotina* (care conține fier și cupru în afară de nichel).

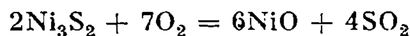
Zăcăminte bogate de minereuri de nichel se găsesc în Europa Centrală, în Noua Caledonie, dar mai ales în Canada și U.R.S.S.

Nichelul se mai găsește împreună cu fierul provenit din meteoriți.

Preparare. După natura minereului sînt mai multe procedee pentru extragerea nichelului.

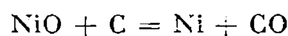
Mineralele cu sulf sau arsen se supun întîi unei concentrări prin prăjire parțială, pentru îndepărtarea sulfului (ca SO_2) și arsenului (ca As_2O_3) ; rămîne nichelul sub formă de Ni_3S_2 și sulfură de fier, FeS, dacă aceasta este prezentă. Prin adăugare de carbonat de calciu și nisip, fierul trece în silicat formînd zgura.

Sulfura de nichel, prin prăjire, se oxidează la oxid de nichel :



$$2Ni_3S_2 + 7O_2 = 6NiO + 4SO_2$$

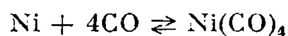
care se reduce apoi cu cărbune la nichel brut :



$$NiO + C = Ni + CO$$

(În cazul cînd minereul este cuprifer nu se obține nichel brut, ci un aliaj de cupru-nichel.)

Nichelul brut se rafinează fie pe cale electrolitică, fie prin procedeul carbonil. La baza *procedeului carbonil* stă proprietatea nichelului de a forma cu monoxidul de carbon, tetracarbonilul de nichel, $Ni(CO)_4$, un derivat foarte volatil, care la cald se descompune cu multă ușurință pentru a pune nichelul pur în libertate :



$$Ni + 4CO \rightleftarrows Ni(CO)_4$$

De aceea, trecînd peste nichelul brut, la 50°C, oxid de carbon, se formează tetracarbonilul de nichel, care distilă. Acesta este condns într-o cameră încălzită la 200°C, unde se descompune în nichel și oxid de carbon (oxidul de carbon poate reintra în ciclul de reacție).

Tetracarbonilul de nichel se mai poate obține tratînd aliajul brut de cupru-nichel cu oxid de carbon, sub presiune de 200 at și 250°C. Prin procedeul carbonil, care este cel mai răspîndit, se obține un nichel foarte pur (de 99,9—99,99 %).

Proprietăți. Nichelul este un metal cu aspect argintiu, foarte strălucitor, ductil și maleabil. Este feromagnetic, dar în mai mică măsură decît fierul. Conductibilitatea lui termică și electrică este de circa 15 % din aceea a argintului. Se poate prelucra bine.

Nichelul este foarte rezistent față de agenții atmosferici; de aceea, obiectele de oțel, alamă etc. se nichelează.

O sîrmă de nichel aprinsă în oxigen arde răspîndind scîntei. Nichelul se combină la cald cu halogenii; de asemenea se combină și cu fosforul, arsenul, antimoniul. Nu se combină direct cu azotul. În stare fin divizată include hidrogen, pe care îl activează, mai ales la temperaturi ridicate.

Conform poziției lui în seria tensiunilor electrochimice, nichelul este atacat de acizi diluați; în acid azotic concentrat este pasiv.

Nichelul se combină energic cu aluminiul la 1 300°C, formînd o combinație, AlNi. Cu cobaltul, manganul și cromul este miscibil atît în stare lichidă, cît și în stare solidă.

Întrebuințări. Nichelul sub formă de pulbere (obținut prin reducerea oxidului de nichel (II) cu hidrogen) este un bun catalizator pentru hidrogenarea substanțelor organice, de exemplu a uleiurilor vegetale (la prepararea margarinei).

Din cauza rezistenței sale la coroziune, aspectului său lucios, posibilităților de polizare, nichelul se întrebuințează ca metal de acoperire pentru alte metale, cum este de exemplu fierul. Cele mai mari cantități de nichel se folosesc însă pentru aliaje.

Aliajele de nichel se caracterizează printr-o foarte mică conductibilitate; de aceea, unele dintre ele sînt întrebuințate pentru rezistențe electrice. Dintre aceste aliaje se menționează : *constantanul* (40 % Ni, 60 % Cu), *nichelina* (19 — 33 % Ni, 55 — 68 % Cu, pînă la 18 % Zn), *manganina*

(2–4% Ni, 82–84% Cu, 12–15% Mn), *nicromul* (80–90% Ni, 10–20% Cr). *Metalul monel* (un aliaj cu 65 – 70% Ni, 25 – 30% Cu, 0,1 – 1,6% Si, 3 – 4% Mn şi Fe) întrece proprietăţile unui oţel cu nichel, fiind foarte rezistent la presiuni mari, faţă de agenţii atmosferici şi apa mării; este întrebuinţat pentru tuburi de condensatoare, turbine de abur, pompe, ventile, armături etc. *Argentanul* sau *alpaca* (cu 12 – 18% Ni, 53 – 62% Cu şi 19 – 36% Zn) este alb-argintiu şi foarte rezistent; se utilizează pentru piese necesare unor construcţii navale sau aeronautice, diferite obiecte casnice etc. *Invarul* este un oţel cu 35 – 37% Ni, folosit pentru piesele unor instrumente de precizie, avînd un foarte mic coeficient de dilatare. *Platinitul* este un oţel cu 40 – 46% Ni, care are acelaşi coeficient de dilatare ca şi platina şi sticla; din el se fabrică electrozi pentru susţinerea filamentului în lămpile electrice.

COMBINAŢIILE NICHELULUI

Aproape toate combinaţiile nichelului conţin nichel (II). Sărurile simple sînt de obicei hidratate. Atît ele cît şi soluţiile în apă au culoarea verde deschisă, datorită ionilor Ni^{2+} hidrataţi, $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$. Sărurile anhidre sînt altfel colorate decît cele anhidre şi soluţiile lor. Aproape toate sărurile de nichel pot forma combinaţii complexe, care sînt mai puţin stabile decît acelea ale cobaltului.

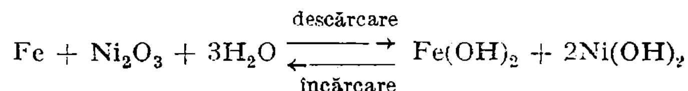
Dintre combinaţiile nichelului, mai importante sînt oxidul, clorura, sulfatul, cum şi unii complecşi.

Oxidul de nichel (II) sau *oxidul nichelos*, NiO, se obţine prin calcinarea hidroxidului, carbonatului sau azotatului de nichel. Este o pulbere verde, isolubilă în apă, solubilă în acizi. Are caracter bazic. Este folosit drept catalizator şi pentru emailuri în ceramică.

Hidroxidul de nichel (II) sau *hidroxidul nichelos*, $Ni(OH)_2$, rezultă la tratarea sărurilor de nichel cu hidroxizi alcalini, sub forma unui precipitat verde, uşor solubil în acizi şi amoniac; prin calcinare trece în oxid.

Acumulatorul fero-nichel. Prin oxidarea electrolitică a hidroxidului de nichel (II) se obţine un oxid de nichel(III) hidratat. Formarea acestuia este reacţia de bază a acumulatorului fero-nichel (*Edison*).

Acumulatorul are unul din electrozi din fier activ şi al doilea din oxid de nichel (III), electrolitul fiind hidroxid de potasiu. În timpul descărcării, oxidul de nichel (III) hidratat este redus la hidroxid de nichel (II), iar fierul este oxidat în hidroxid de fier(II):



$$Fe + Ni_2O_3 + 3H_2O \underset{\text{încărcare}}{\overset{\text{descărcare}}{\rightleftarrows}} Fe(OH)_2 + 2Ni(OH)_2$$

La încărcare, reacţia este inversă.

Acumulatorul fero-nichel este mai uşor decît cel de plumb şi poate fi menţinut mult timp neîncărcat, fără ca plăcile să se corodeze.

Clorura de nichel (II), sau *clorura nicheloasă*, $NiCl_2$, rezultă în stare anhidră prin arderea nichelului în curent de clor. Este o substanţă crista-

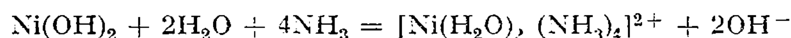
lină, de culoare galbenă, ușor solubilă în apă și alcool. Din soluție apoasă cristalizează ca hexahidrat, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, în cristale prismatice de culoare verde.

Sulfatul de nichel (II) sau *sulfatul nichelos*, $NiSO_4 \cdot 7H_2O$, se obține tratînd cu acid sulfuric nichelul, oxidul sau carbonatul de nichel. Este o substanță cristalină, solubilă în apă, din care cristalizează în cristale rombice de culoare verde. Din soluțiile care conțin și sulfați alcalini sau de amoniu, nichelul cristalizează ca săruri duble, cu compoziția generală $M^I_2SO_4 \cdot NiSO_4 \cdot 6H_2O$. Sulfatul de nichel și amoniu, $[NH_4]_2SO_4 \cdot NiSO_4 \cdot 6H_2O$, este folosit în galvanizare.

Se cunosc și alte săruri de nichel cu oxoacizii. Majoritatea sînt solubile în apă, cu excepția carbonatului, $NiCO_3 \cdot 6H_2O$, și fosfatului, $Ni_3(PO_4)_2 \cdot 7H_2O$.

Tetracarbonilul de nichel, $Ni(CO)_4$, este un lichid incolor care fierbe la 43°C ; vaporii lui sînt foarte toxici. Este insolubil în apă, dar solubil în eter, benzen și cloroform. Încălzit la circa 200°C se descompune în componente. La aer se oxidează ; amestecurile cu aer sînt explozive. Oxidanți tari, ca de exemplu acidul azotic concentrat, descompun tetracarbonilul de nichel formînd săruri de nichel și bioxid de carbon. O utilizare importantă a tetracarbonilului de nichel este la obținerea nichelului pur.

Complecși de nichel. Dacă se tratează o soluție care conține ioni Ni^{2+} cu amoniac se formează inițial un precipitat de hidroxid de nichel (II) care dispare imediat, iar soluția capătă o culoare albastră-violacee. În aceste combinații, amoniacul este legat complex de nichel formînd ionii $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ și $[Ni(H_2O)_2(NH_3)_4]^{2+}$:



$$Ni(OH)_2 + 2H_2O + 4NH_3 = [Ni(H_2O)_2(NH_3)_4]^{2+} + 2OH^-$$

Pe formarea amminelor se bazează solubilizarea multor săruri insolubile ale nichelului.

În afară de amminele arătate se cunosc și combinații complexe ale nichelului care conțin în locul amoniacului, baze organice, ca de exemplu anilină, piridină etc. În multe dintre combinațiile complexe, nichelul poate manifesta și valențe coordinative mai mici decît șase.

METALELE DIN GRUPA PLANTINEI

Metalele din grupa platinei formează o „familie" atît din cauză că se găsesc în același loc în natură, mai ales în stare nativă, cît și datorită asemănării proprietăților lor fizice și chimice. În natură se mai pot găsi asociate și cu alte metale, cum ar fi cuprul, argintul și aurul. Deoarece concentrațiile relative ale elementelor individuale, cum și ale elementelor asociate diferă mult, există diferite căi foarte laborioase pentru extragerea și separarea lor.

Toate metalele platinice sînt metale albe-cenușii, dure, cu puncte de topire foarte înalte.

După densitatea lor, metalele platinice se împart în :

— *metale platinice ușoare* : ruteniu, rodiu, paladiu (cu densitatea circa 12) ;

— *metale platinice grele* : osmiu, iridiu, platină (cu densitatea circa 22).

Metalele platinice sînt foarte rezistente față de acizi ; deci au caracter de metale prețioase. Reactivitatea lor variază însă foarte mult după starea fizică în care se găsesc ; astfel, pe cînd sub formă compactă sînt, practic, inerte din punct de vedere chimic, în stare fin divizată pot fi atacate de unii reactivi. Se remarcă prin proprietățile lor catalitice.

În combinațiile lor, ruteniul și osmiul se aseamănă în unele privințe cu fierul ; rodiul și iridiul se asemănă cu cobaltul. Paladiul prezintă proprietăți asemănătoare cu argintul, iar platina cu aurul.

Metalele platinice, mai ales platina, nu pot forma cationi simpli. Ele formează însă un număr foarte mare de combinații complexe.

RUTENIUL, Ru și OSMIUL, Os

Ruteniul și osmiul sînt metale dure și casante. Osmiul are cel mai înalt punct de topire și cea mai bună activitate catalitică dintre metalele platinice. Caracteristic este faptul că ruteniul și osmiul sînt singurele elemente care pot atinge numărul de oxidare 8, al grupei. Aceasta se manifestă în octofluoruri, dar mai ales în tetroxizi, RuO_4 și OsO_4, substanțe foarte volatile. De asemenea au proprietatea de a manifesta multe numere de oxidare. Oxizii care derivă de la numerele inferioare de oxidare ale ruteniului și osmiului au caracter bazic ; cu cît crește numărul de oxidare al metalului, crește și caracterul acid al oxizilor lor. Produsele de oxidare directă a acestor elemente cu oxigenul sînt de obicei bioxizi, RuO_2 și OsO_2. Oxizii gazoși RuO_3 și OsO_3 există în mediu de oxigen la 800 — 1 500°C. Ruteniul și osmiul formează rutenați M^I_2 [RuO_4] și osmați M^I_2 [OsO_4]. De asemenea, formează un număr mare de săruri complexe. Astfel se cunosc fluoruri de la : Ru(III), Os(IV), Ru(V), Os(V), Ru(VI) și Os(VI), cloruri de la Ru(II), Os(II), Ru(IV), Os(IV), unele bromuri și ioduri, cum și diferiți alți complecși ai acestor elemente în stări inferioare (II, III, IV și V) sau superioare (VI și VII) de oxidare.

Aceste metale au întrebuințări limitate. Osmiul este utilizat pentru fabricarea filamentelor lămpilor electrice și ca vîrf de penițe ; uneori se folosește drept catalizator. Ruteniul este întrebuințat în componența unor aliaje pentru articole de podoabă și drept catalizator.

RODIUL, Rh, și IRIDIUL, Ir

Rodiul și iridiul sînt metale dure și casante, cu temperaturi de topire mai ridicate decît platina. Cînd sînt compacte și pure sînt stabile față de acizi, chiar față de apa regală.

În timp ce rodiul favorizează în special numărul de oxidare 3, iridiu favorizează numărul de oxidare 4, numărul maxim de oxidare fiind 6.

Rodiul încălzit în aer se transformă cu timpul în trioxid de rodiu Rh_2O_3; în mod similar, iridiul fin pulverizat se transformă în bioxid de iridiu, IrO_2. Ambii oxizi se descompun la temperaturi mai ridicate.

Rodiul şi iridiul formează tri-,tetra- şi hexafluoruri. Se combină cu clorul la temperatură ridicată. De asemenea formează un număr mare de combinaţii complexe.

Aceste metale sînt folosite în aliaje cu platina pentru construcţia de cupluri termoelectrice; din aliaje de platină-iridiu sau osmiu-iridiu se confecţionează vîrfuri de peniţe şi ace medicale.

Rodiul, în stare coloidală, prezintă calităţi de catalizator pentru hidrogenări de asemenea, datorită proprietăţilor bactericide, ar putea fi utiizat în terapeutică.

PALADIUL, Pd, şi PLATINA, Pt

Paladiul şi platina sînt metale moi şi ductile, cu puncte de topire mai mici decît ale celorlalte metale platinice. Sînt atacate de unii acizi. În combinaţiile lor se manifestă cu numerele de oxidare +2 şi +3.

Se cunosc relativ puţine combinaţii simple ale acestor metale; în schimb, foarte multe combinaţii complexe.

Paladiul se găseşte în stare nativă în minereurile de platină sau în unele nisipuri aurifere. De asemenea este uneori aliat cu argintul şi aurul.

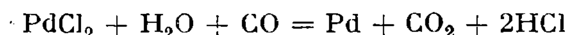
Paladiul este un metal cu aspect de argint, care înainte de topire se înmoaie, astfel încît poate fi prelucrat. Se caracterizează prin capacitatea de absorbţie pentru multe gaze, în special pentru hidrogen. Astfel, la temperatura camerei, un volum de paladiu poate absorbi 350—800 volume de hidrogen. Prin uşoară încălzire în vid, hidrogenul este pus în libertate. Acest hidrogen dizolvat în metal este activ.

S-a constatat că dacă se trece un curent electric printr-o sîrmă de paladiu care a absorbit hidrogen, o parte din hidrogen este dus de curentul electric, de unde s-a dedus că în paladiu atomii de hidrogen sînt parţial scindaţi în protoni şi electroni, adică se găsesc în stare „metalică".

Hidrogenul inclus în paladiu fiind foarte activ, se poate combina la temperatura obişnuită cu clorul, bromul, iodul; poate reduce cloraţii la cloruri, $FeCl_3$ la $FeCl_2$ etc.

Paladiul are proprietăţi catalitice, mai ales cînd este în stare coloidală; de aceea este foarte utilizat pentru hidrogenarea combinaţiilor organice nesaturate.

Paladiul se combină la temperatură ridicată cu oxigenul, formînd oxidul de paladiu, PdO, o pulbere neagră insolubilă în acizi, care la temperatură ridicată se descompune în metal şi oxigen. De asemenea se poate combina cu clorul formînd *clorura de paladiu (II)*, $PdCl_2 \cdot 2H_2O$, substanţă folosită pentru identificarea oxidului de carbon din atmosferă, deoarece în soluţie apoasă este descompusă de acest gaz, cu separare de paladiu:



$$PdCl_2 + H_2O + CO = Pd + CO_2 + 2HCl$$

Acidul azotic, şi mai ales apa regală, atacă paladiul; acest metal nu este însă atacat de acidul clorhidric, chiar concentrat.

Paladiul formează numeroase combinaţii complexe care derivă de la Pd(II). Astfel, $PdCl_2$, în soluţie clorhidrică, formează ioni $[PdCl_4]^{2-}$; trecînd amoniac peste săruri paladoase anhidre se obţin tetrammine, $[Pd(NH_3)_4]X_2$ sau uneori, diammine, $[PdX_2 (NH_3)_2]$.

Şi de la paladiul (IV) derivă unii anioni complecşi. Astfel, dacă se tratează o soluţie de tetracloropaladat de potasiu cu clor sau apă regală se separă cristale roşii de hexacloropaladat de potasiu, $K_2 [PdCl_6]$.

Paladiul, fiind rezistent faţă de agenţii atmosferici, este uneori întrebuinţat pentru mecanisme de ceasornice, piese de balanţe de precizie şi de aparate ştiinţifice.

Platina se găseşte în natură în stare nativă, de obicei împreună cu alte metale platinice, apoi cu fier, cupru, plumb, chiar aur şi argint.

Cele mai bogate zăcăminte din lume sînt în U.R.S.S. (Urali). De asemenea se mai găsesc zăcăminte în Canada, Africa de Sud, Columbia, Brazilia, Borneo, California etc.

Platina se extrage din minereurile platinice, cum şi din nămolurile anodice rămase de la prepararea nichelului, care conţin platină (în afară de aur şi paladiu).

Platina este un metal alb-cenuşiu, cu luciu metalic, moale ca şi cuprul şi foarte maleabil, ductil şi tenace. Înainte de topire se înmoaie, astfel încît se poate prelucra la cald. În stare fin divizată poate absorbi hidrogen şi oxigen în cantităţi mari. Spre deosebire de paladiu cedează însă mai greu hidrogenul inclus. Deosebit de activă, mai ales pentru hidrogenarea combinaţiilor organice nesaturate, este platina în stare coloidală.

Platina este un metal preţios; ea nu se combină direct cu oxigenul şi dintre acizi este atacată la temperatura obişnuită numai de apa regală concentrată, cu care formează acid hexacloroplatinic, $H_2[PtCl_6]$. La temperatură ridicată este atacată de peroxizi alcalini, de clor şi de alţi halogeni; cu fosforul, arsenul, bismutul, plumbul şi argintul formează aliaje. În seria tensiunilor electrochimice, platina ocupă locul penultim din dreapta.

Combinaţiile sale derivă de obicei de la Pt (II) şi Pt (IV). Platina tinde să formeze combinaţii complexe. *Acidul hexacloroplatinic*, $H_2[PtCl_6]$. $6H_2O$, numit impropriu şi *clorură de platină*, este una dintre cele mai importante combinaţii ale platinei. El se obţine prin tratarea platinei cu apă regală ce conţine un procent mare de acid clorhidric. Este o substanţă cristalină, solubilă în apă, din care cristalizează cu şase molecule de apă. Dintre sărurile sale, hexacloroplatinaţii, $M^I_2[PtCl_6]$, importantă este sarea de amoniu, $[NH_4]_2[PtCl_6]$, prin a cărei calcinare se obţine platina fin divizată (*buretele de platină*).

De la platină derivă un număr foarte mare de combinaţii complexe cu amoniac, dintre care mai cunoscute sînt: $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ şi $[PtCl_2 (NH_3)_2]$.

Platina se întrebuinţează la confecţionarea de instrumente ştiinţifice, filamente în tuburi de radio, electrozi şi rezistenţe electrice, creuzete de

laborator, aparate de evaporare, piese pentru balanțe sensibile etc., în diferite aliaje, cum sînt cele cu rodiu sau iridiu, mai dure și mai rezistente decît platina. De asemenea este întrebuințată pentru cupluri termoelectrice și bijuterii. Foarte mult este folosită drept catalizator.

Cu cît platina este mai fin divizată și deci are conductibilitatea termică mai mică, cu atît contactul cu substanțele supuse catalizei este mai intim. De aceea, foarte activi sînt *azbestul de platină, buretele de platină, negrul de platină,* în care metalul în stare fin divizată este depus pe un suport poros (azbest, piatră ponce, argilă etc.).

Un inconvenient al catalizatorilor de platină (sau de metale platinice) este marea lor sensibilitate față de substanțele care otrăvesc catalizatorii, cum sînt bioxidul de carbon, fosforul, arsenul, hidrogenul sulfurat sau combinațiile organice ale sulfului. Aceste substanțe, chiar în cantități extrem de mici, pot anula activitatea catalizatorului, prin faptul că sînt adsorbite pe suprafața catalizatorului, izolîndu-l astfel de alte substanțe din zona activă. De aceea, în ultimul timp, întrebuințarea platinei drept catalizator începe a fi înlocuită cu alte substanțe cu aceeași acțiune, dar mai puțin sensibile față de substanțele care otrăvesc catalizatorii,

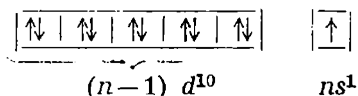
39

GRUPA I SECUNDARĂ A SISTEMULUI PERIODIC

CARACTERIZAREA GRUPEI

Grupa I secundară a sistemului periodic cuprinde elementele : *cupru*, Cu, *argint*, Ag, şi *aur*, Au.

Atomii acestor elemente, ca şi atomii elementelor din grupa I principală, conţin cîte un singur electron în stratul electronic exterior :



$(n-1)\ d^{10}$ ns^1

Spre deosebire însă de atomii metalelor alcaline, unde electronul de valenţă ns^1, urmează unui strat de 8 electroni, adică unui strat cu configuraţie de gaz rar, s^2p^6, la atomii elementelor din grupa I secundară, stratul electronic penultim conţine 18 electroni, adică are configuraţia $s^2p^6d^{10}$.

Această configuraţie electronică, adică completarea nivelului $(n\text{-}1)d$ cu electroni, justifică studiul elementelor din grupa I secundară după cel al elementelor din grupa a VIII-a secundară.

Atomii elementelor cupru, argint, aur pot ceda, în afară de electronul de pe ultimul strat, şi electronii de pe penultimul strat. Astfel, pe lîngă numărul de oxidare + 1, ele mai manifestă în combinaţiilor lor, cuprul numărul de oxidare + 2 şi aurul numărul de oxidare + 3.

Stratul de electroni *d* completat este mai puţin eficace decît stratul electronic de gaz rar în privinţa ecranării electronului *s* de către sarcina nucleară, astfel încît primul potenţial de ionizare al atomilor elementelor din grupa I secundară este mai mare decît în cazul metalelor alcaline.

Al doilea şi al treilea potenţial de ionizare sînt însă mult mai mici decît în cazul metalelor alcaline.

În nivelul $(n-1)d$ completat cu 10 electroni, electronii fiind mai slab legaţi decît în nivelele unei configuraţii de gaz rar, mai pot fi cedaţi 1 — 2 electroni pentru a forma legături chimice. Datorită acestui fapt, cuprul, argintul şi aurul, deşi nu sînt elemente de tranziţie propriu-zise (deoarece au toţi orbitalii *d* ocupaţi cu electroni), pot forma totuşi ioni de

elemente de tranziţie. De exemplu, cuprul formează în mod obişnuit, ca element din grupa I, ionul Cu^{+}, care este alb şi diamagnetic. Dar el mai poate forma şi ionul Cu^{2+}, care are structura electronică exterioară $(n-1)\,d^9$; acesta este un ion al unui element de tranziţie şi prezintă proprietăţile respective : este colorat şi paramagnetic.

Tot aşa, argintul şi aurul pot forma, în afară de ionii Ag^{+}, Au^{+}, care sînt incolori, şi ioni Ag^{2+} şi Au^{3+}, care sînt coloraţi.

Tot ca urmare a intercalării stratului de electroni *d* în învelişul electronic exterior al atomilor, respectiv a atracţiei electronilor de valenţă de către nucleu, la atomii elementelor din grupa I secundară se manifestă o contracţie a volumului atomic.

Spre deosebire de elementele din grupa I principală, cuprul, argintul şi aurul au un volum atomic foarte mic. Din această cauză, ionii lor au tendinţa de a deforma învelişul de electroni al anionilor. De aceea, combinaţiile lor cu ioni negativi au caracterul ionic mai slab decît combinaţiile corespunzătoare ale metalelor alcaline. Multe din ele au proprietăţi asemănătoare combinaţiilor covalente.

Ca şi elementele de tranziţie, mai ales ca cele din grupa a VIII-a secundară, premergătoare lor ca număr de ordine, elementele cupru, argint şi aur, în toate gradele de oxidare, pot forma combinaţii complexe, în care valenţa coordinativă a atomului central este 2 sau 4. Prin aceasta ele se deosebesc de metalele alcaline.

Cît priveşte proprietăţile fizice, se constată că, pe cînd elementele din grupa I principală sînt metale uşoare, elementele din grupa I secundară sînt metale grele; metalele alcaline au puncte de topire scăzute, chiar sub 100° C, pe cînd cuprul, argintul şi aurul se topesc abia pe la 1 000°C.

În tabela 53 sînt arătate proprietăţile fizice ale elementelor din grupa I secundară.

Tabela 53

Caracteristicile elementelor din grupa I secundară a sistemului periodic

Caracteristici	Cupru Cu	Argint Ag	Aur Au
Numărul atomic	29	47	79
Configuraţia electronică exterioară	$3d^{10}4s^1$	$4d^{10}\,5s^1$	$5d^{10}6s^1$
Masa atomică	63,54	107,86	196,96
Densitatea (s), g/cm³	8,96	10,5	19,3
Punctul de topire, °C	1 083	960,8	1 063
Punctul de fierbere, °C	2 595	2 210	2 970
Potenţialul de ionizare, eV	7,72	7,57	9,22
Electronegativitatea (Pauling)	1,9	1,9	2,4
Raza de covalenţă Å	1,38	1,53	1,50
Raza ionică (pt. X^{2+}),Å	0,96	1,26	1,37

Reţeaua cristalină a acestor metale este cubică cu feţe centrate, pe cînd metalele alcaline au reţea cubică centrată intern.

În ce privește activitatea lor chimică, elementele grupei cuprului, ai căror electroni de valență sînt puternic legați de atomi, sînt așezate la sfîrșitul seriei tensiunilor electrochimice, deci sînt foarte puțin active (au caracter de metale prețioase), pe cînd metalele alcaline, ai căror electroni de valență sînt slab legați în atomi, se găsesc la începutul seriei, fiind deci cele mai active. Astfel, cuprul se oxidează la temperatură ridicată, iar aurul nu se oxidează ; oxizii metalelor sînt foarte puțin solubili în apă și au caracter amfoter, spre deosebire de metalele alcaline, care au mare afinitate pentru oxigen, iar oxizii lor au caracter puternic bazic.

Ca și metalele din grupa a VIII-a secundară, cuprul, argintul și aurul se combină ușor cu sulful.

Combinațiile de cupru(I), argint(II) și aur(I) se deosebesc mult de cele ale metalelor alcaline. Astfel, sărurile cuprului (I) și aurului (I) sînt fie foarte greu solubile, fie combinații complexe. Din cauza solubilității reduse a combinațiilor simple, cuprul și aurul în soluție există în mică măsură sub formă de ioni (spre deosebire de metalele alcaline care, din cauza solubilității mari și a disociației puternice a combinațiilor lor, în soluție există aproape întotdeauna numai ca ioni elementari). Argintul se comportă similar cuprului și aurului ; totuși poate forma unele săruri simple solubile, ca de exemplu azotatul de argint, sau sulfatul de argint, care sînt izomorfe cu sărurile corespunzătoare ale sodiului.

CUPRUL, Cu

Răspîndire în natură. Cuprul se găsește în natură mai rar în stare liberă, cristalizat în cuburi sau octaedre. De obicei se găsește sub formă de combinații, de exemplu ca sulfuri : *calcosina* (sulfură cuproasă, Cu_2S), și *calcopirita* (sulfura dublă de cupru și fier, $CuFeS_2$) ; carbonați bazici : *malachitul*, $CuCO_3.Cu(OH)_2$, și *azuritul*, $2CuCO_3.Cu(OH)_2$; oxid : *cupritul* (oxidul cupros, Cu_2O) etc. În minereurile de cupru sînt amestecate de obicei minerale care conțin arsen, antimoniu, plumb, zinc, nichel, argint, aur.

Zăcăminte importante de minerale de cupru se găsesc în S.U.A., Chile, U.R.S.S., Canada, Rhodezia de Nord, Katanga (Congo), R.F.G. etc.

La noi în țară, sursa cea mai importantă de cupru o constituie zăcămintele de sulfuri polimetalice și pirite din regiunea Baia Mare, care, pe lîngă plumb și zinc, conțin și cupru ; de asemenea, piritele de la Altîn-Tepe, Baia Sprie, Sasca, Ocna de Fier sînt cuprifere.

Preparare. Obținerea cuprului se poate face fie prin procedee pirometalurgice, fie prin procedee hidrometalurgice, după natura minereului, conținutul în cupru și condițiile economice. Minereurile bogate se prelucrează direct ; cele sărace se supun în prealabil unor operații de îmbogățire în cupru.

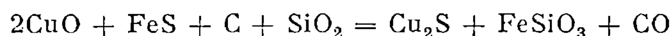
De obicei, cuprul se extrage din minereuri sulfuroase, acestea fiind mai răspîndite și mai bogate în cupru. Prelucrarea lor se face pe cale pirometalurgică.

Procedeul pirometalurgic. În principiu, procedeul constă în următoarele operații :

Prăjirea minereului pentru eliminarea unei mari părți din sulf și oxidarea impurităților ; arsenul și antimoniul trecînd în oxizi, se volatilizează. De asemenea, o parte din fier este oxidată în oxizi. (Cînd gazele de prăjire au un conținut mare de SO_2, ele pot fi folosite la fabricarea acidului sulfuric.)

Cînd conținutul în sulf al produsului de prăjire a scăzut suficient, încît la un atom de cupru să corespundă aproximativ un atom de sulf, urmează topirea.

Topirea are drept scop separarea mai departe a cuprului de oxizii de fier și de roca sterilă. Pentru aceasta, produsul de prăjire se topește cu un adaos de cocs și, eventual, de fondant. Întrucît cuprul are mai mare afinitate față de sulf decît față de oxigen, el trece în sulfură cuproasă, în timp ce oxidul de fier format concomitent trece în silicat :

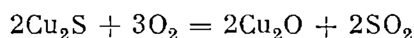


$$2CuO + FeS + C + SiO_2 = Cu_2S + FeSiO_3 + CO$$

Ca rezultat al topirii se formează *mata cuproasă* și *zgura*. Mata cuproasă este formată dintr-o combinație, $Cu_2S.FeS$, rezultată din sulfura cuproasă Cu_2S, împreună cu restul de sulfură de fier, FeS. Zgura este formată din silicații rezultați în timpul topirii ; fiind mai ușoară decît mata, ea formează un strat deasupra acesteia.

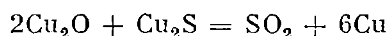
Prelucrarea matei la cupru brut se face de obicei prin procedeul de prăjire și reacție, uneori prin procedeul de prăjire și reducere.

În *procedeul de prăjire și reacție*, mata se prăjește în cuptoare cu cuvă, în prezența aerului, pentru trecerea sulfurilor în oxizi. Această prăjire nu se face complet ; intrarea aerului se oprește cînd oxidul de cupru format în prima etapă de prăjire :



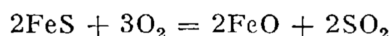
$$2Cu_2S + 3O_2 = 2Cu_2O + 2SO_2$$

poate reacționa cu restul de sulfuri din mată, punînd cuprul în libertate :



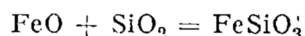
$$2Cu_2O + Cu_2S = SO_2 + 6Cu$$

Monoxidul de fier rezultat și el prin prăjire :



$$2FeS + 3O_2 = 2FeO + 2SO_2$$

este mai greu de redus ; el reacționează cu nisipul care se adaugă, trecînd în silicat (zgură) :



$$FeO + SiO_2 = FeSiO_3$$

Prin procedeul de prăjire și reacție rezultă un cupru brut cu 95—98% Cu, cunoscut cu numele de *cupru negru*.

În ultimul timp, pentru prelucrarea matei se folosește *procedeul cu convertizoare*, un sistem de cuptoare rotative în care se topește mata, ca și în procedeul Bessemer de la prepararea oțelului ; prin introducerea aerului presiune prin mată, sulfura feroasă este oxidată la oxid de fier, care apoi

se transformă în zgură. Urmează oxidarea unei părţi a sulfurii de cupru în oxid, care reacţionează imediat cu sulfura de cupru rămasă neoxidată (ca în reacţiile de mai sus); se obţine cupru care, topit, se toarnă în forme.

Procedeul hidrometalurgic. Minereurile sărace în cupru, reziduurile cu conţinut de cupru sau deşeurile de cupru metalic se prelucrează după un procedeu pe cale umedă. Acesta constă într-o prăjire în vederea transformării sulfurii de cupru în oxid sau sulfat, care se tratează apoi cu acid sulfuric diluat. Din aceste leşii, cuprul se separă fie prin cristalizare, ca sulfat de cupru, fie prin precipitare cu fier metalic (procedeul cementării), fie pe cale electrolitică.

Procedeul topirii autotermice. Acesta este un procedeu modern care a început să se introducă în metalurgia cuprului, folosind sulfuri de cupru drept materie primă.

Minereul îmbogăţit prin flotaţie, uscat şi sub formă de pulbere foarte fină, care se amestecă cu fondant, se introduce într-un furnal, unde este menţinut în suspensie cu ajutorul unui curent de aer cald introdus sub presiune („strat fluidizat"). O parte din sulful din sulfură este oxidat la SO_2; sulfura de fier, care totdeauna este prezentă în minereu, trece în FeO, pe cînd sulfura cuproasă nu se oxidează.

Din cauza căldurii rezultate în reacţie, particulele de minereu se topesc şi se adună la partea inferioară a furnalului, şi anume: cuprul sub formă de mată, iar fierul, care cu fondantul trece în silicaţi, sub formă de zgură.

Mata şi zgura, încă fluide, sînt evacuate fiecare în parte din furnal: mata trece în convertizor, unde este prelucrată la cupru brut, iar zgura într-un cuptor electric în care se mai introduce var şi cocs. Carbidul format reacţionează cu silicaţii din zgură; rezultă oţel şi un silicat bazic de calciu.

Gazele de prăjire, eliminate fierbinţi din furnal, sînt întrebuinţate pentru preîncălzirea aerului de combustie, iar după desprăfuire, la fabricarea acidului sulfuric.

Rafinarea cuprului. Cuprul brut obţinut prin diferite procedee este impur; pentru a putea fi întrebuinţat în tehnică, el trebuie să aibă un anumit grad de puritate, ceea ce se obţine prin rafinare.

Rafinarea termică se aplică în cazul în care cuprul brut are un procent redus de impurităţi. Ea constă în topirea metalului şi oxidarea impurităţilor într-un curent de aer. Oxidul de cupru, Cu_2O, format parţial, este apoi redus din nou la cupru, introducînd în topitură mangal sau lemn; se obţine un cupru cu o puritate de 99,5%.

Rafinarea electrolitică se aplică cuprului brut care conţine drept impurităţi mai ales metale preţioase. Anodul celulei electrolitice este format din plăci de cupru negru, electrolitul fiind o soluţie de sulfat de cupru. Tensiunea de curent trebuie astfel potrivită încît din anod să nu treacă în soluţie decît ionii de cupru şi nu ionii altor metale. În timpul electrolizei, numai cuprul se depune pe catod, iniţial o placă de cupru pur. Cuprul astfel depus are o mare puritate (chiar 99,95% Cu); el se

numește *cupru electrolitic*. Impuritățile — metalele prețioase din cuprul negru: argintul, aurul și platina — nu trec în soluție o dată cu cuprul, ci se depun la fund formînd nămolul anodic, de unde se recuperează (fig. 210). Obținerea acestor metale din nomolul anodic prezintă importanță economică.

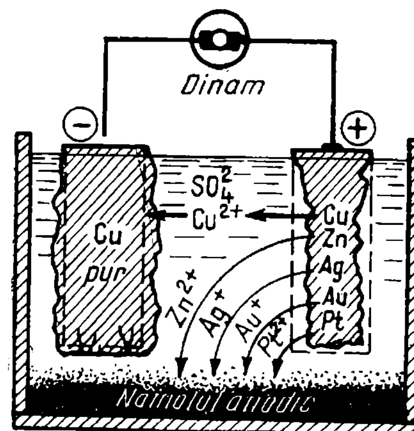


Fig. 210. Schema rafinării electrolitice a cuprului.

În țara noastră, materia primă pentru obținerea cuprului o constituie un amestec de concentrate cuprifere și pirite aurifere (conținutul în cupru de 12 — 13 % și în sulf de 36—38 %). Acest amestec este prelucrat la Combinatul chimic-metalurgic de la Baia Mare, după o tehnologie de topire în suspensie, aerul tehnologic fiind preîncălzit la 500°C. În condițiile de lucru stabilite pentru realizarea concomitentă a fazelor de prăjire și topire se obțin mate cu 55—60 % Cu și gaze cu 14—15 % SO_2 (gradul de valorificare a sulfului atinge 78—80 %). Matele cuproase sînt prelucrate în instalația cu convertizoare, cuprul de convertizor fiind apoi rafinat termic (gazele de convertizare sînt valorificate la fabricarea acidului sulfuric).

Nămolurile anodice sînt prelucrate separat.

Proprietăți fizice. Cuprul este un metal de culoare roșie caracteristică; în foițe foarte subțiri apare albastru-verzui. Cristalizează în sistemul cubic. Cuprul este un metal foarte maleabil și ductil, deci se poate prelucra ușor; din cupru se pot trage fire cu diametrul de 0,03 mm, greutatea a 1 000 m din acest fir fiind 7 g. De asemenea este și foarte tenace; un fir de cupru cu diametrul de 2 mm poate susține o greutate de 140 kg.

Cuprul este caracterizat și prin o deosebită conductibilitate electrică și termică; din acest punct de vedere este întrecut numai de argint.

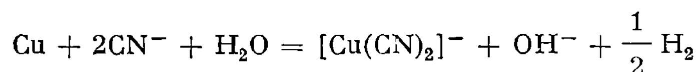
Proprietăți chimice. La temperatura obișnuită, cuprul nu este atacat de aerul uscat și lipsit de bioxid de carbon. La temperaturi peste 500° C începe să se oxideze, acoperindu-se cu un strat de culoare roșie închisă în oxid cupros, Cu_2O. În prezența oxigenului în exces se formează oxid cupric, CuO, de culoare neagră.

În atmosferă umedă și în prezența bioxidului de carbon, cuprul se acoperă cu un strat de carbonat bazic, $CuCO_3.Cu(OH)_2$; în atmosfera orașelor industriale, din cauza existenței hidrogenului sulfurat din aer (provenit din combustia cărbunilor), se acoperă cu un strat de sulfat bazic, $CuSO_4.Cu(OH)_2$.Aceste straturi de culoare verde-cenușie cu care se acoperă cuprul formează „patina", care dă aspectul de vechi acoperișurilor și statuilor făcute din aliaje de cupru. Ea apără metalul de atacurile ulterioare.

La temperatură obișnuită cuprul este atacat de clorul umed; de asemenea are mare afinitate pentru sulf și seleniu. Nu se combină cu azotul nici la temperatură mai ridicată, se combină însă cu oxizi de azot și formează oxizi de cupru. Cu carbonul nu se combină direct, dar poate forma cu acetilena produse de substituție, *acetiluri*, Cu_2C_2, sau CuC_2, în care este legat de carbon.

Fiind așezat după hidrogen în seria tensiunilor electrochimice, cuprul nu este atacat de acidul sulfuric diluat, acidul clorhidric diluat etc. decît în prezență de oxigen. El reacționează cu acizii oxidanți : este atacat de acidul azotic diluat cu dezvoltare de NO, sau de acidul sulfuric concentrat la cald, cu degajare de SO_2.

Cu acidul clorhidric în stare gazoasă reacționează la cald și formează clorură cuproasă, CuCl. De asemenea reacționează cu soluții concentrate de cianuri alcaline cu formare de cianură complexă de cupru :



$$Cu + 2CN^- + H_2O = [Cu(CN)_2]^- + OH^- + \frac{1}{2} H_2$$

Cuprul poate fi înlocuit din soluțiile sale de către metalele mai active. Proprietatea de a fi înlocuit de fier este aplicată chiar la obținerea cuprului prin procedeul cementării.

Cu foarte multe metale cuprul formează aliaje.

În stare metalică, cuprul nu este ortăvitor ; combinațiile lui sînt însă toxice cînd sînt luate în doze mai mari (2—3 g). Pentru a nu se forma combinații toxice cu acizii din alimente, vasele de cupru pentru alimente sînt cositorite în interior.

Întrebuințări. Din cauza marii sale conductibilități electrice și termice, cuprul este întrebuințat pentru fabricarea de cabluri electrice, tuburi sau părți din cazane de abur etc. (Deoarece prezența în cupru a altor metale îi scade mult conductibilitatea, în electrotehnică este folosit cuprul electrolitic.)

Pentru marea sa maleabilitate, el este folosit la construirea de vase și căldări, aparate pentru cercetări științifice, recipiente industriale, vase de bucătărie (cositorite), monede (sub formă de diferite aliaje de cupru), ceasornice, muniții etc. Cîte-odată, acoperișul clădirilor mari se face din table de cupru.

În chimia preparativă este întrebuințat drept catalizator, mai ales pentru oxidări.

În cantitățile cele mai mari, cuprul este întrebuințat pentru prepararea aliajelor sale.

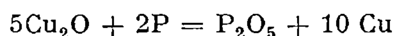
Aliajele de cupru cele mai importante sînt bronzurile și alamele.

Bronzurile sînt aliajele cuprului cu staniu ; uneori mai pot conține și alte metale, de exemplu zinc, plumb, etc. Avînd proprietăți deosebite, ca duritate și rezistență și putîndu-se turna foarte bine, bronzurile sînt întrebuințate pentru construirea multor aparate și utilaje : lagăre, piese de mașini, armături speciale, obiecte și monumente de artă etc.

Dintre bronzurile speciale, mai importante sînt bronzurile cu mangan, care au rezistență și duritate mai mare ; bronzurile cu aluminiu conținînd 5 — 10% Al, 0 — 4% Fe, 0 — 2% Mn, restul fiind cupru, sînt folosite mai ales pentru bare, benzi și în industria electrotehnică.

Bronzul fosforos conține cel mult 0,1% P. Numele de bronz fosforos provine de la faptul că pentru dezoxidare se adaugă bronzului lichid

un cupru fosforos cu circa 15% fosfor. Oxidul de fosfor format în urma reducerii oxidului cupros :



$$5Cu_2O + 2P = P_2O_5 + 10\ Cu$$

trece în zgură.

Dacă se folosește ca dezoxidant siliciul, bronzul respectiv se numește *bronz silicios*.

Alamele sînt aliaje de cupru și zinc; ca alte adaosuri pot conține fier, mangan, aluminiu, nichel etc. Cu creșterea procentului de zinc în compoziția lor, culoarea alămurilor devine din ce în ce mai deschisă și rezistența la coroziune scade. Astfel, alama cu 80 — 90% Cu și 10 — 20% Zn, cunoscută sub numele *tombac*, are culoarea roșie; ea se folosește la fabricarea tablelor, benzilor și sîrmelor. Alamele speciale conțin de obicei 53—58% Cu, 32—37% Sn, iar restul Mn, Fe, Pb, Al etc. Ele se prelucrează la strung, dar nu pot fi turnate; se folosesc la confecționarea de ventile, bucșe, fusuri, inele, colivii pentru rulmenți, piulițe, tije filetate etc.

Aliajele de cupru cu nichel sînt dure și inoxidabile și au o mare rezistență electrică (din cauza nichelului). Astfel, *constantanul*, *nichelina* și *manganina* sînt folosite ca rezistențe electrice (v. „Aliajele nichelului").

Aliajele de Cu-Ni-Zn rezistă bine la atacul acizilor, mai ales organici. Astfel, *argentanul* este folosit la confecționarea tacîmurilor; *maillechortul* este întrebuințat pentru armament.

Aliajul de cupru cu beriliu este inoxidabil; prin diferite procedee termice și mecanice poate căpăta elasticitate, duritate și rezistență asemănătoare celor mai bune oțeluri speciale. Cum aliajul cu beriliu nu dă scîntei prin ciocniri puternice, el se poate utiliza pentru confecționarea uneltelor cu care se lucrează în ateliere cu atmosfera încărcată cu gaze și vapori inflamabili sau în mine.

COMBINAȚIILE CUPRULUI

Cuprul formează două serii de combinații: CuX, în care cuprul este monovalent, și CuX_2, în care cuprul este bivalent. Se cunosc și unele combinații în care cuprul este trivalent, ca de exemplu $KCuO_2$; ele au însă mai mult caracter teoretic. Combinațiile cuprului (I) sînt insolubile în apă; ele formează ușor combinații complexe, care sînt solubile. În general, combinațiile cuprului (I) tind să treacă în combinații ale cuprului (II), mai stabile. Combinațiile cuprului (II) derivate de la acizi tari sînt solubile în apă. Ionii Cu^{2+} hidratați au culoarea albastră deschisă și tind să treacă în ioni complecși.

COMBINAȚIILE CUPRULUI CU OXIGENUL

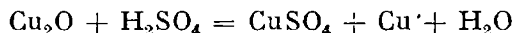
Cuprul formează cu oxigenul doi oxizi: oxidul de cupru(I), Cu_2O, și oxidul de cupru(II), CuO.

Oxidul de cupru (I) sau *oxidul cupros*, Cu_2O, se găsește în natură cu mineralul *cuprit*. În laborator el poate fi preparat prin oxidarea cu-

prului la temperatură moderată, dar mai ales prin reducerea unei săruri de Cu(II) sau a soluției Fehling [1] [care conține Cu(II)] cu glucoză, hidrazină sau hidroxilamină.

Oxidul cupros este o substanță cristalină de culoare roșie-brună, insolubilă în apă, dar ușor solubilă în amoniac și în soluții concentrate de acizi halogenați, din cauza formării unor combinații complexe $[Cu(NH_3)_2]OH$, respectiv $H[CuX_2]$. El este un oxid bazic.

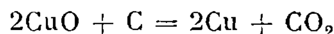
Oxoacizii reacționează cu oxidul cupros formînd sarea cuprică respectivă și cupru metalic :



$$Cu_2O + H_2SO_4 = CuSO_4 + Cu + H_2O$$

Oxidul cupros se întrebuințează în industria sticlei și a emailurilor, cărora le imprimă culoarea roșie, cum și ca pigment pentru vopsele.

Oxidul de cupru (II) sau *oxidul cupric*, CuO, se găsește în natură ca produs de dezagregare a minereurilor de cupru, sub formă de mineralul *melaconit*. El se poate prepara prin încălzirea puternică a strunjiturii sau a pulberii de cupru în aer, sau prin calcinarea azotatului sau carbonatului de cupru. Este o pulbere neagră. Peste 1 000°C se descompune cu formare de Cu_2O și oxigen. Poate fi ușor redus la cupru de către hidrogen, oxid de carbon sau de cărbune :

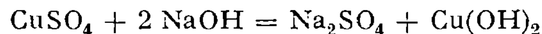


$$2CuO + C = 2Cu + CO_2$$

Cu acizi, oxidul cupric formează săruri cuprice ; el este deci un oxid bazic. Are însă și caracter slab acid prin faptul că se dizolvă în soluții concentrate de hidroxizi alcalini, dînd anioni colorați în albastru intens.

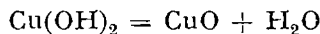
Oxidul cupric este întrebuințat la fabricarea sticlei și a emailurilor, cărora le imprimă o culoare verzuie-albastră ; în chimia organică este folosit ca oxidant și catalizator. Apoi mai este folosit în pilele electrice ca depolarizant, în agricultură ca antidăunător etc.

Hidroxidul de cupru (II) sau *hidroxidul cupric*, $Cu(OH)_2$, se obține prin tratarea soluțiilor sărurilor de cupru (II) cu hidroxizi alcalini :



$$CuSO_4 + 2\,NaOH = Na_2SO_4 + Cu(OH)_2$$

sub forma unui gel de culoare albastră, care la încălzire întîi pierde din apă și apoi trece în oxid cupric, de culoare neagră :



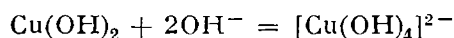
$$Cu(OH)_2 = CuO + H_2O$$

Obținut în formă cristalină și uscat la 100°C are compoziția corespunzătoare formulei $Cu(OH)_2$.

---

[1]) Soluția Fehling se obține amestecînd în părți egale o soluție preparată prin dizolvarea a circa 7 g sulfat de cupru în 100 ml apă la care se adaugă o picătură de acid sulfuric, cu o soluție preparată prin dizolvarea a 35 g tartrat de sodiu și potasiu și 10 g hidroxid de sodiu în 100 ml apă.

Hidroxidul cupric proaspăt precipitat se solubilizează în exces de hidroxizi alcalini concentrați, din cauza formării unor ioni complecși, *hidroxocuprați* (sau *cuprați*) de culoare albastră :



$$Cu(OH)_2 + 2OH^- = [Cu(OH)_4]^{2-}$$

De asemenea se solubilizează în amoniac formînd o soluție albastră a unei combinații complexe, hidroxidul tetramminocupric, $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$ cunoscut sub numele de *reactivul* (sau licoarea) *Schweitzer*. Acesta este folosit în industria textilă, deoarece are proprietatea de a dizolva celuloza.

Hidroxidul de cupru (II) este uneori întrebuințat ca mordant în vopsitoria textilă, ca pigment albastru în lacuri și vopsele etc.

SĂRURILE CUPRULUI

SĂRURILE CUPRULUI (I)

Ionul de Cu^+ avînd structura $3d^{10}$, compușii lui sînt diamagnetici și incolori (dacă anionul nu este colorat).

Sărurile cuprului(I) sînt mai puțin stabile; existența lor în soluție este limitată de echilibrul :



$$2Cu^+ \rightleftarrows Cu^{2+} + Cu^0$$

deplasat de obicei mult în favoarea sărurilor cuprului (II).

Acest echilibru poate fi deplasat însă în oricare din direcții după condițiile de reacție. Astfel, dacă se adaugă anioni de CN^- sau J^- care reacționează formînd compuși de Cu(I) insolubili, echilibrul este deplasat spre stînga, pe cînd la adăugare de agenți de complexare, care au mai mare afinitate pentru Cu(II) decît pentru Cu(I), echilibrul este deplasat spre dreapta.

Dintre sărurile cuproase, mai importantă este clorura cuproasă.

Clorura de cupru (I) sau *clorura cuproasă*, CuCl, se poate prepara tratînd strunjitură de cupru cu acid clorhidric concentrat și un adaos de clorat de potasiu, sau prin reducerea clorurii cuprice cu bioxid de sulf.

Clorura cuproasă este foarte puțin solubilă în apă, dar solnbilă în acid clorhidric concentrat, în soluții concentrate de cloruri alcaline, cînd rezultă $CuCl_2^-$, $CuCl_3^{2-}$, $CuCl_4^{3-}$, cum și în hidroxidul de amoniu. Soluțiile clorhidrice de clorură cuproasă absorb oxidul de carbon, pe care îl cedează la încălzire; de aceea sînt folosite la analiza de gaze, pentru determinarea oxidului de carbon.

Cianura de cupru (I) sau *cianura cuproasă*, CuCN, rezultă prin descompunerea cianurii cuprice, $Cu(CN)_2$. Este o substanță albă, insolubilă în apă, dar solubilă în cianuri alcaline cu formare de cianuri duble. Soluțiile unor asemenea cianuri de metal alcalin-cupru(I) se folosesc în galvanostegie drept băi de cuprare.

Complecșii de cupru (I). Sărurile cuprului(I) formează cu amoniac combinații de adiție, *amoniacați*, respectiv *ammine*, de tipul $[Cu(NH_3)_2]X$.

Spre deosebire de sărurile simple corespunzătoare, ele sînt stabile; de exemplu, pe cînd sulfatul cupros nu a fost obținut în stare liberă, amoniacatul lui, $[Cu(NH_3)_2]_2SO_4$ există ca o substanță cristalină stabilă. Se cunosc și monoammine, triammine, tetraammine.

Există și complecși de Cu(I) care în loc de amoniac conțin alte combinații ale azotului, ca de exemplu piridină, chinolină etc.

Cu ușurință se formează complecși ai cuprului(I) cu acetilena. Unii din ei au acțiuni catalitice. (De exemplu pot cataliza conversia acetilenei la clorură de vinil sau la vinil-acetilenă.)

SĂRURILE CUPRULUI (II)

Sărurile cuprului(II), datorită structurii electronice a ionului Cu^{2+}, (d^9), cu un singur electron *d* necuplat, care este un ion al unui element de tranziție, sînt colorate și paramagnetice. Cu excepția CuF_2 și $CuSO_4$, care sînt albe, sărurile cuprice sînt de culoare neagră sau galbenă-brună, cînd sînt anhidre, și de culoare albastră sau verde, cînd sînt hidratate sau complexate.

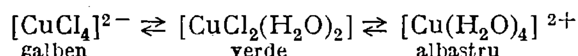
Majoritatea sărurilor cuprice se dizolvă cu ușurință în apă formînd ionul Cu^{2+}, care poate fi notat $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$. Adăugarea de liganzi în asemenea soluții duce la formarea de complecși prin înlocuirea succesivă a moleculelor de apă. De exemplu, cu NH_3 rezultă $[Cu(NH_3)(H_2O)_5]^{2+}$ ... $[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$.

Dintre sărurile cuprice se menționează: clorura, sulfatul, carbonații, cum și acetatul de cupru. Toate sărurile de cupru(II) sînt toxice, mai ales pentru ciuperci (fungi).

Clorura de cupru (II) sau *clorura cuprică*, $CuCl_2$, se prepară prin tratarea oxidului sau carbonatului de cupru(II) cu acid clorhidric. Este o pulbere cristalină de culoare galbenă-brună, foarte solubilă în apă și în unii dizolvanți organici; din soluție apoasă cristalizează cu două molecule de apă, în cristale rombice de culoare albastră. În soluție concentrată poate absorbi cantități apreciabile de oxid de azot, pe care îl cedează la diluarea soluției.

Cu amoniacul formează combinații complexe. Dacă într-o soluție apoasă de $CuCl_2$ se adaugă acid clorhidric (sau o soluție de clorură alcalină), culoarea soluției din albastră devine galbenă-verzuie. Schimbarea de culoare este atribuită faptului că $CuCl_2$ formează cu ionii Cl^-, proveniți din disociația acidului clorhidric (sau a clorurii alcaline), combinații complexe, $[CuCl_3]^{2-}$ și $[CuCl_4]^{2-}$.

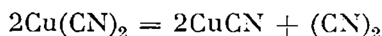
Acești *clorocuprați* în stare anhidră sînt galbeni-bruni; în soluții diluate sînt albaștri-verzui, datorită faptului că ionii de clor din anionul complex sînt înlocuiți, parțial și chiar total, cu molecule de apă:



$$\underset{\text{galben}}{[CuCl_4]^{2-}} \rightleftarrows \underset{\text{verde}}{[CuCl_2(H_2O)_2]} \rightleftarrows \underset{\text{albastru}}{[Cu(H_2O)_4]^{2+}}$$

Clorura cuprică se întrebuințează în chimia organică la prepararea unor coloranți (culori de anilină, violet de metil etc.), drept catalizator și în pirotehnie pentru colorarea flăcărilor în verde etc.

Cianura de cupru (II) sau *cianura cuprică*, $Cu(CN)_2$, rezultă la tratarea soluțiilor unor săruri de cupru(II) cu ioni CN^-. Este o substanță galbenă-brună care se descompune cu ușurință în cianură de cupru(I) și dician $(CN)_2$:

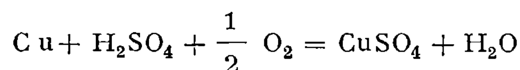


$$2Cu(CN)_2 = 2CuCN + (CN)_2$$

Cu exces de cianură alcalină formează săruri complexe, de exemplu $K_2[Cu(CN)_4]$, solubile în apă.

Sulfatul de cupru (II) sau *sulfatul de cupru*, $CuSO_4$, sub formă hidratată, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, este sarea de cupru cel mai mult folosită în tehnică.

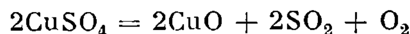
În industrie se prepară din deșeuri de cupru prin tratare cu acid sulfuric în prezența unui curent de aer :



$$Cu + H_2SO_4 + \frac{1}{2} O_2 = CuSO_4 + H_2O$$

Deoarece cuprul este un metal mult folosit, chiar sub formă de deșeuri, ca să fie transformat în compuși, mai economică este fabricarea sulfatului de cupru din minereuri mai sărace în cupru sau din cenușa de pirită rămasă de la fabricarea acidului sulfuric, dacă acestea sînt cuprifere.

În stare anhidră, sulfatul de cupru este cristalizat în cristale albe, rombice, care prin hidratare devin albastre. Prin încălzire se descompune :



$$2CuSO_4 = 2CuO + 2SO_2 + O_2$$

Sulfatul de cupru hidratat este cristalizat în sistemul triclinic. Prin încălzire pierde treptat apa (trece apoi în trihidrat și apoi în monohidrat), iar peste 200°C devine complet anhidru.

Un curent de amoniac în contact cu sulfatul de cupru anhidru formează *pentammina* $CuSO_4 \cdot 5NH_3$, o pulbere albastră-violetă, care ținută în aer umed schimbă treptat moleculele de amoniac cu molecule de apă.

Sulfatul de cupru are foarte multe întrebuințări. În viticultură este folosit, în combinație cu laptele de var (zeama bordeleză), pentru combaterea perenosporei ; în agricultură este întrebuințat pentru apărarea grîului contra mălurii etc. În cantități mari este folosit în electrotehnică în băi galvanice de cuprare și la pile electrice. În industria chimică, sulfatul de cupru este materia primă pentru prepararea altor săruri de cupru, cum și a unor coloranți organici. În industria alimentară, se folosește în unele țări la colorarea legumelor conservate.

Carbonații bazici de cupru se găsesc în natură fie sub formă de *malachit*, $CuCO_3 . Cu(OH)_2$, cristale verzi, monoclinice, insolubile în apă, fie sub formă de *azurit*, $2CuCO_3 . Cu(OH)_2$, tot cristale monoclinice, dar de culoare albastră.

Azuritul este folosit drept pigment albastru în pictură; prezintă însă dezavantajul că în aer umed se transformă cu timpul în malachit verde. Uneori, mai este folosit ca material de adaos în pirotehnie.

Acetatul de cupru, $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$, se obține prin tratarea oxidului de cupru cu acid acetic. Este o pulbere cristalină de culoare verde-albastră, care la 100°C pierde apa de cristalizare devenind albă. Este insolubil în apă. Se întrebuințează în pictură ca pigment verde, în ceramică pentru glazuri, la fabricarea cernelurilor, ca insecticid etc.

Cuprul în contact cu acidul acetic, în prezența aerului, formează un amestec de acetați bazici de cupru, de culoare variabilă, între verde și albastru, care se folosește la prepararea unor pigmenți și ca insecticid.

Sarea dublă de acetat de cupru și arsenit de cupru, *aceto-arsenitul de cupru*, $Cu(CH_3COO)_2 \cdot 3Cu(AsO_2)_2$, o pulbere amorfă, verde este un puternic insecticid, cunoscut și sub numele de *„verde de Paris"*.

Complecșii de cupru (II). Sărurile cuprice au în general tendință să reacționeze în soluție cu amoniac formînd combinații complexe, *amoniacați*, respectiv *ammine*, de culoare albastră, caracteristică, ca de exemplu $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$ sau $[Cu(NH_3)_4]SO_4$.

Formarea ionului complex $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ este una dintre reacțiile de recunoaștere a sărurilor de cupru.

În afară de combinațiile complexe de tipul $[Cu(NH_3)_4]X_2$, se cunosc și combinații complexe de tipul $[Cu(NH_3)_2]X_2$.

În anionul complex, amoniacul poate fi înlocuit cu amine organice, de exemplu cu anilină sau piridină.

ARGINTUL, Ag

Argintul, ca și aurul și cuprul, este unul dintre metalele cunoscute din cele mai vechi timpuri.

Răspîndire în natură. Argintul se găsește răspîndit în natură, atît sub formă nativă, cristalizat în cuburi sau octaedre, cît și în combinații. Ca minerale de argint sînt cunoscute sulfurile: *argentitul*, Ag_2S, și *pirargiritul*, $Ag_3[SbS_3]$. Argintul și mineralele sale se găsesc adeseori amestecate cu alte minerale, în special cu cele de cupru și plumb. Astfel, galena (sulfura de plumb) poate conține pînă la 1% argentit.

Se deosebesc, de aceea, două categorii de minereuri de argint: minereuri bogate, care sînt minereurile propriu-zise de argint, și minereuri sărace, în care argintul este un subprodus de extracție a altor metale.

Zăcăminte mai importante de argint se găsesc în Mexic, S.U.A., Canada, U.R.S.S. La noi în țară se găsesc minerale ce conțin argint în regiunea Baia Mare, Capnic, Brad etc.

Preparare. Argintul se extrage în general din minereuri sărace în argint — galene argentifere — prin diferite procedee.

Procedeul cupelării este un procedeu pe cale uscată, care se aplică plumbului argentifer obținut din galene. Acesta este topit în vetre poroase

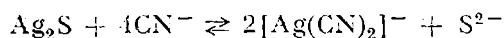
(cupele), în curent de aer. Se formează oxid de plumb, PbO, care, fiind ușor, se ridică la suprafață, de unde este îndepărtat mecanic, și rămîne stratul de argint.

Dacă plumbul argentifer are un conținut mic de argint (mai puțin de 0,1% Ag), atunci el trebuie în prealabil îmbogățit în argint. Aceasta se poate realiza prin procedeul Pattinson sau prin procedeul Parkes.

După procedeul Pattinson, plumbul argentifer este supus topirii, iar topitura este lăsată să se răcească lent. Are loc o cristalizare fracționată. Mai întîi se solidifică plumbul pur (la 326°C); pe măsură ce acesta se separă, topitura se îmbogățește în argint, pînă cînd compoziția ei atinge compoziția eutecticului (2,6% Ag), care se solidifică la 303°C. Din acest aliaj îmbogățit cu argint, plumbul se îndepărtează prin cupelare.

Procedeul Parkes se bazează pe afinitatea mai mare a zincului pentru argint decît pentru plumb. De aceea, dacă se introduce zinc în plumbul argentifer încălzit pînă la punctul de topire al zincului, argintul din plumb trece în zinc care se separă ca o spumă pe topitură. Prin scăderea temperaturii zincul se solidifică și poate fi îndepărtat. Acest zinc, care conține argint și puțin plumb, se supune apoi distilării, în retorte de grafit, în vederea îndepărtării zincului; rămîne plumbul îmbogățit cu mult argint (11–12% Ag), care se prelucrează mai departe prin cupelare.

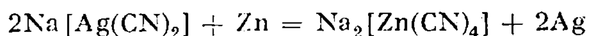
Procedeul cianurării este un procedeu hidrometalurgic. El constă în tratarea clorurii sau sulfurii de argint, obținute direct din minereul prăjit, cu o soluție de cianură de potasiu sau de sodiu; rezultă un compus complex de argint, solubil:



$$Ag_2S + 4CN^- \rightleftarrows 2[Ag(CN)_2]^- + S^{2-}$$

Pentru ca reacția să nu fie reversibilă, trebuie îndepărtați ionii S^{2-} din soluție, ceea ce se face insuflînd un curent de aer (rezultă ioni SCN^-, SO_4^{2-} și $S_2O_3^{2-}$).

Separarea argintului din soluție se face apoi fie prin electroliză, fie prin tratare cu zinc metalic, cînd se obțin cianozincatul de sodiu și argint:



$$2Na[Ag(CN)_2] + Zn = Na_2[Zn(CN)_4] + 2Ag$$

Cantități însemnate de argint se mai obțin din nămolul anodic, rezultat în timpul rafinării electrolitice a cuprului. Argintul obținut este însă impur; el conține Cu, Au și Pt.

Purificarea argintului. Pentru a se obține argintul pur, el trebuie supus unei purificări, ceea ce se poate realiza fie prin afinare, fie prin rafinare electrolitică.

Afinarea constă în tratarea argintului cu acid sulfuric concentrat, la cald; se formează sulfatul de argint, solubil în apă:



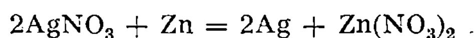
$$2Ag + 2H_2SO_4 = Ag_2SO_4 + SO_2 + 2H_2O$$

Aurul rămîne ca pulbere metalică, iar cuprul trece în sulfat de cupru, care este puţin solubil în acid sulfuric concentrat. Din soluţia de sulfat de argint se scoate argintul prin introducerea de lame de fier sau de cupru în soluţie.

Rafinarea electrolitică se aplică atunci cînd argintul este sărac în plumb şi cupru. Plăcile de argint se introduc ca anozi în celule de electroliză, electrolitul fiind acid azotic diluat. Din nămolul anodic se poate recupera aurul care se găsea amestecat în argint. Prin electroliză se obţine la catod un argint de puritate 999,5‰ (*argint electrolitic*).

Proprietăţi. Argintul este un metal moale, cu luciu alb; se poate poliza şi trage în foi subţiri (pînă la 0,00025 mm grosime). Este cel mai bun conductor termic şi electric. Cu aurul formează cristale mixte; de asemenea, în stare topită, este miscibil cu cuprul în orice proporţii; miscibilitatea lui cu manganul şi nichelul este limitată în stare solidă. Cu mercurul, formează amalgamul de argint.

Potrivit poziţiei sale în seria tensiunilor electrochimice, argintul poate fi redus din soluţiile sărurilor sale de metale mai active. De aceea, dacă într-o soluţie diluată de azotat de argint se introduce o lamă de zinc, după un timp pe lamă se depune argint negru, spongios:



$$2AgNO_3 + Zn = 2Ag + Zn(NO_3)_2 .$$

Cu oxigenul, argintul nu se combină direct; topit include însă oxigenul, pe care îl poate ceda din nou prin răcire, în mod brusc, astfel încît suprafaţa metalului este puternic ruptă. De aceea argintul pur nu poate fi turnat în forme.

Cu ozonul reacţionează direct, chiar la slabă încălzire, cu formare de AgO; reacţia fiind foarte sensibilă este folosită la identificarea ozonului.

Argintul, în contact cu aerul, se înnegreşte cu timpul din cauza formării la suprafaţă a unui strat de sulfură de argint, Ag_2S, argintul fiind uşor atacat de urmele de hidrogen sulfurat existent în aer.

Halogenii se combină cu argintul, formînd halogenurile respective.

Argintul nu este atacat la temperatura obişnuită de acidul clorhidric şi acidul sulfuric diluaţi. Este însă atacat de acidul sulfuric concentrat, la cald, cu degajare de SO_2, cum şi de acidul azotic, cu degajare de NO.

Acidul clorhidric gazos reacţionează cu argintul încălzit la roşu, formînd clorura de argint, AgCl.

Soluţiile de cianuri alcaline reacţionează cu argintul, în prezenţa aerului, formînd cianuri complexe (nu se dezvoltă însă hidrogen, ca în cazul cuprului). Ionii de argint au acţiune bactericidă; de aceea apa ţinută în vase de argint dobîndeşte această proprietate.

Întrebuinţări. Argintul are utilizări limitate. Datorită faptului că se prelucrează uşor, cum şi rezistenţei lui chimice, este întrebuinţat pentru confecţionarea unor instrumente medicale, pentru siguranţe în electrotehnică, în aliaje[1]) de monede (de obicei de cupru), creuzete pentru topituri

---

[1]) La aliaje se indică de obicei titlul lor, respctiv cîte părţi de argint pur se găsesc în 1000 părţi aliaj.

alcaline, pentru articole de podoabă etc. Mai este folosit drept catalizator în unele reacții chimice și în medicină (sub formă de soluții coloidale)

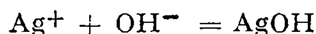
COMBINAȚIILE ARGINTULUI

Combinațiile derivate de la Ag (I) corespund formulei AgX. Rareori argintul funcționează și ca Ag (II). Există cîteva combinații în care argintul se găsește ca Ag(III).

Combinațiile argintului sînt în cea mai mare parte insolubile în apă și acizi; ele pot fi solubilizate prin tratare cu amoniac, cianură de potasiu, tiosulfat de sodiu etc., cu care formează săruri complexe. Combinațiile de argint pot fi reduse la argint metalic.

În combinațiile sale, argintul, mai mult decît celelalte metale din grupa sa, se aseamănă cu metalele alcaline. Astfel, hidroxidul de argint, AgOH, este o bază tare ca și hidroxizii alcalini; azotatul de argint, $AgNO_3$, care este izomorf cu azotatul de sodiu, sub acțiunea căldurii se descompune trecînd în azotit, proprietate caracteristică azotaților alcalini.

Oxidul de argint, Ag_2O, rezultă ca precipitat brun ori de cîte ori se tratează soluția unei sări de argint cu o soluție de hidroxid alcalin. Intermediar se formează hidroxid de argint:



$$Ag^+ + OH^- = AgOH$$

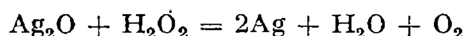
care se descompune însă imediat:



$$2AgOH \rightleftarrows Ag_2O + H_2O$$

În realitate, între oxidul și hidroxidul de argint există un echilibru; dovadă că o suspensie de oxid de argint în apă are caracter bazic.

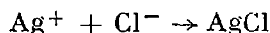
Oxidul de argint se descompune la temperaturi peste 160°C și este redus de hidrogen la 100°C. De asemenea este redus de apă oxigenată la temperatura obișnuită:



$$Ag_2O + H_2O_2 = 2Ag + H_2O + O_2$$

Oxidul de argint reacționează cu hidroxidul de amoniu, dînd o combinație complexă, $[Ag(NH_3)_2]OH$, din care, după un timp, se separă nitrura de argint, Ag_3N, o combinație foarte explozivă.

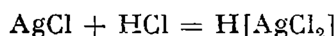
Clorura de argint, AgCl, se găsește în natură, ca mineralul *kerargirit*. Ea se formează sub forma unui precipitat alb, brînzos, cînd într-o soluție sînt prezenți ioni Ag^+ și ioni Cl^-:



$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl$$

Formarea precipitatului de clorură de argint este caracteristică sărurilor solubile de argint (cum și pentru ionii Cl^-) și servește la recunoașterea lor.

Clorura de argint este insolubilă în apă și în acid azotic. Este însă solubilă în acid clorhidric concentrat, cu care formează acidul complex $H[AgCl_2]$:



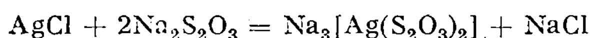
$$AgCl + HCl = H[AgCl_2]$$

în amoniac, cu care formează clorura de diammino-argint, $[Ag(NH_3)_2]Cl$:



$$AgCl + 2NH_3 = [Ag(NH_3)_2]\ Cl$$

în tiosulfat de sodiu, cu care formează ditiosulfato-argentatul de sodiu, $Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$:

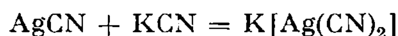


$$AgCl + 2Na_2S_2O_3 = Na_3[Ag(S_2O_3)_2] + NaCl$$

şi în cianura de potasiu, cu care formează dicianoargentatul de potasiu, $K[Ag(CN)_2]$:

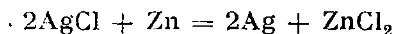


$$AgCl + KCN = AgCN + KCl$$



$$AgCN + KCN = K[Ag(CN)_2]$$

Dacă într-o suspensie de clorură de argint în apă sau acid sulfuric diluat se introduce zinc, se produce reducerea :



$$2AgCl + Zn = 2Ag + ZnCl_2$$

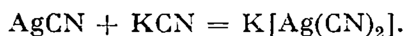
şi se separă argintul în stare fin divizată.

La lumină, clorura de argint se colorează în violet-negru deoarece se descompune în clor şi argint metalic foarte fin divizat. Datorită sensibilităţii ei la lumină, clorura de argint este folosită la fabricarea clişeelor fotografice. Ea se mai întrebuinţează şi la argintare (pe cale umedă şi uscată), în medicină etc.

Bromura de argint, AgBr, se obţine prin tratarea azotatului de argint cu bromură de potasiu, sub forma unui precipitat slab gălbui. Este mai puţin solubilă şi mai puţin stabilă la lumină decît clorura de argint, din care cauză se preferă folosirea ei în fotografie.

Iodura de argint, AgJ, care se poate obţine tratînd azotatul de argint cu iodură de potasiu, este un precipitat galben. Dintre toate halogenurile de argint este cea mai puţin solubilă în apă. A fost folosită în primele probe fotografice.

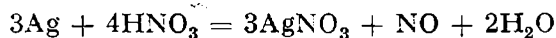
Cianura de argint, AgCN, rezultă ca un precipitat alb cînd soluţii de săruri de argint sînt tratate cu cianuri alcaline. Este insolubilă în apă şi acizi diluaţi ; se solubilizează în soluţii de cianuri alcaline ca urmare a formării unor săruri complexe, *cianoargentaţii* :



$$AgCN + KCN = K[Ag(CN)_2].$$

în care argintul este legat puternic (sînt complecşi tari). Dacă soluţii de cianuri complexe de argint sînt supuse unei tensiuni electrice suficient de mari, argintul se separă şi se depune în formă compactă pe metale mai active. Acesta este principiul argintării galvanice.

Azotatul de argint, $AgNO_3$, este cea mai importantă combinaţie a argintului. Se obţine tratînd argintul cu acid azotic :



$$3Ag + 4HNO_3 = 3AgNO_3 + NO + 2H_2O$$

El cristalizează în cristale rombice, incolore, solubile în apă. Azotatul de argint este redus uşor de diferiţi reducători organici (glucoză, acid tartric, formaldehidă etc.) pînă la metal. Sub acţiunea unui asemenea reducător,

din soluția amoniacală de azotat de argint se separă argintul, formînd o oglindă pe peretele vasului sau eprubetei în care a avut loc reacția („oglinda de argint").

Deoarece coagulează albumina, azotatul de argint are acțiune cauterizantă asupra pielii și țesuturilor organice („piatra iadului").

Azotatul de argint are multiple întrebuințări. Din el se prepară cele mai multe săruri de argint, emulsii fotografice, cerneluri pentru scris pe pînză etc. Mai este folosit la fabricarea oglinzilor, în medicină pentru proprietățile lui de cauterizare, în galvanoplastie, ca reactiv de laborator pentru recunoașterea ionilor de halogeni etc.

AURUL, Au

Aurul este unul dintre metalele cunoscute din cele mai vechi timpuri ca metal prețios.

Răspîndire în natură. Aurul se găsește în natură, de obicei în stare nativă, în nisipurile aluvionare, în particule foarte mărunte, sau în zăcăminte, în *filoane* (vine) sau *pepite* (bulgări). Sub formă combinată, aurul se găsește ca telurură, de exemplu telurura de aur și argint, $AgAuTe_4$, *silvanitul.*

Importante zăcăminte de aur se găsesc în U.R.S.S. (în Urali), Australia, California, Transvaal (Africa de Sud) etc. În țara noastră se găsesc minereuri aurifere în Munții Apuseni (Brad, Săcărîmb, Baia de Arieș), regiunea Baia Mare (Băița, Capnic, Baia Sprie) și în mai mică măsură pe Valea Lotrului.

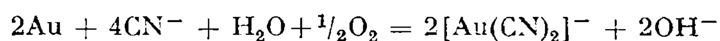
Preparare. Dintre toate metodele de obținere a aurului, mai importante sînt amalgamarea și cianurarea.

Amalgamarea se bazează pe proprietatea aurului de a forma amalgam cu mercurul. Procedeul se aplică mai mult cînd aurul se găsește sub formă de granule mari, fără prea multe impurități.

În principiu, amalgamarea constă în trecerea rocii aurifere (cu un conținut de 10 —20 g aur la tonă), măcinată mărunt, peste plăci de cupru amalgamate, așezate fie în jgheaburi, fie în colerganguri. După filtrare, în vederea separării impurităților, amalgamul se încălzește în retorte sau cuptoare; mercurul distilă și, după condensare, este reîntrodus în proces. În retortă rămîne aurul brut.

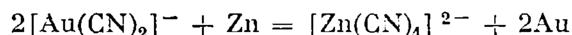
Cianurarea se poate aplica în mod direct minereurilor care conțin aur fin dispersat. Ea se bazează pe proprietatea aurului de a se solubiliza în soluții diluate de cianuri.

Pentru aceasta, minereul fin măcinat se tratează cu o soluție foarte diluată de cianură alcalină. În prezența oxigenului din aer are loc reacția de formare a cianoauratului (II) alcalin, $[Au(CN)_2]^-$:



$$2Au + 4CN^- + H_2O + {}^1/_2O_2 = 2[Au(CN)_2]^- + 2OH^-$$

Din soluția de cianură, aurul este separat cu zinc în pulbere :



$$2[Au(CN)_2]^- + Zn = [Zn(CN)_4]^{2-} + 2Au$$

sau, mai rar, pe cale electrolitică.

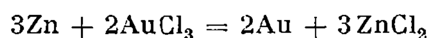
Cianurarea este cel mai economic sistem de extragere a aurului.

Purificarea aurului se face fie prin topire oxidantă în vederea îndepărtării cuprului sub formă de CuO, fie prin tratare cu acid sulfuric sau acid azotic în vederea îndepărtării argintului, cînd acesta se găsește în cantitate mai mare. Cea mai simplă rafinare este pe cale electrolitică. În acest scop, plăcile de aur care trebuie purificat se introduc ca anod într-o baie de acid tetracloroauric. La catod se separă aurul pur.

Proprietăți. Aurul este un metal lucios cu frumoasă culoare galbenă. În foiță foarte subțire, în transparență, are culoare verde, dar în reflexie este roșu. Este foarte ductil și maleabil ; din aur se pot obține foi extrem de subțiri, chiar de 0,00009 mm, și sîrme cu diametrul de 2μ. Este unul dintre metalele cu cea mai mare densitate (19,3). De asemenea este unul dintre metalele cele mai bune conducătoare de curent electric și tot așa de bun conductor termic. El cristalizează în sistemul cubic. Aurul formează aliaje cu multe metale. Cu cuprul, platina, paladiul și argintul formează cristale mixte. Cu mercurul formează un amalgam.

Aurul este puțin activ. El nu se oxidează în aer și nu este atacat nici de acizi, nici de alcalii. Clorul și bromul îl atacă superficial, la rece. Este însă atacat de apa de clor și apa regală care îl transformă în acid tetracloroauric, $H[AuCl_4]$. În prezența aerului este atacat și de soluții de cianuri alcaline, dînd cianuri complexe. (Acest proces stă la baza obținerii aurului prin metoda cianurării.)

Din cauza poziției lui în seria tensiunilor electrochimice, aproape toate metalele pot scoate aurul din sărurile sale :



$$3Zn + 2AuCl_3 = 2Au + 3ZnCl_2$$

Aurul poate fi precipitat din combinațiile sale de către ioni cu acțiune reducătoare : Fe^{2+}, Sn^{2+}, SO_3^{2-} etc., cum și de diferite substanțe organice reducătoare : acid oxalic, formaldehidă, acid tartric etc. De multe ori aurul se separă în stare coloidală ca hidrosoli, intens colorați (purpuriu, albastru, violet etc.) și stabili.

Întrebuințări. Aurul pur, fiind prea moale, nu are multe întrebuințări ca atare. Este folosit pentru auriri galvanice și ornamentații pentru vase de porțelan, la vîrfuri de paratrăsnete, aparatură chimică de laborator, creuzete etc. Unele sticle sînt colorate în roșu-rubiniu cu aur în stare coloidală.

Se fac însă numeroase aliaje de aur cu cupru și argint, care se întrebuințează pentru monede, penițe, bijuterii, obiecte de artă, în stomatologie etc. Aceste aliaje sînt marcate în carate, după conținutul lor de aur. (Aurul pur, 100 %, se socotește 24 carate ; deci, un aliaj, de exemplu, din 14 părți aur și 10 părți alt metal, se marchează cu 14 carate;) el conține 583 ‰ Au,

Aurul prezintă o importanță valutară.

COMBINAȚIILE AURULUI

Aurul formează două categorii de combinații: *auroase*, care derivă de la Au(I), și *aurice*, care derivă de la Au(III), acestea din urmă fiind mai stabile decît cele monovalente.

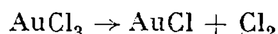
Combinațiile aurului (I) se descompun ușor cu separare de aur:



$$3Au^{+} \rightleftarrows 2Au + Au^{3+}$$

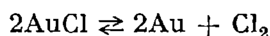
Ele nu sînt stabile în soluții apoase. De la aurul(I) se cunosc însă combinații complexe care sînt stabile. Și combinațiile aurului(III) manifestă tendință să formeze combinații complexe.

Clorura de aur (I) sau *clorura auroasă*, AuCl, este o pulbere galbenă care se obține prin încălzirea clorurii aurice, $AuCl_3$, la 180°C:



$$AuCl_3 \rightarrow AuCl + Cl_2$$

La încălzire puternică se descompune în clor și aur



$$2AuCl \rightleftarrows 2Au + Cl_2$$

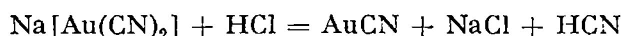
Apa o descompune în clorură aurică și aur:



$$3AuCl = AuCl_3 + 2Au$$

Cu soluții de cloruri alcaline formează ioni complecși, *cloroaurați* (I), $M^I[AuCl_2]$, numiți înainte cloroauriți.

Cianura de aur (I), AuCN, este o substanță cristalină de culoare galbenă care se poate obține prin tratarea unui cianoaurat (I) alcalin cu acid clorhidric:



$$Na[Au(CN)_2] + HCl = AuCN + NaCl + HCN$$

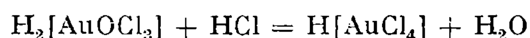
Ea este insolubilă în apă și acizi diluați; cu soluții de cianuri alcaline formează săruri complexe, cianoaurați (I), $M^I[Au(CN)_2]$.

Oxidul de aur(III) sau *oxidul auric* se obține la deshidratarea prin *încălzire, la 150°C,* a *hidroxidului* auric, $Au_2O_3 \cdot 3H_2O$. Acesta rezultă prin tratarea unei soluții de $AuCl_3$ cu hidroxizi alcalini, sub forma unui precipitat de culoare galbenă — brună, care după uscare are compoziția AuO(OH). Este solubil în acizi concentrați și în hidroxid de potasiu la cald. Deoarece predomină caracterul acid, hidroxidul de aur (III) este numit de obicei *acid auric*, iar sărurile sale se numesc *aurați*. Ca exemplu se indică auratul de potasiu, $K[AuO_2] \cdot 3H_2O$.

Triclorura de aur, adică *clorura de aur* (III) sau *clorura aurică*, $AuCl_3$, cel mai important compus al aurului, se obține în stare anhidră prin acțiunea clorului uscat asupra aurului la 200°C. Prin încălzire se descompune cu formare de clorură de aur (I).

Dacă se introduc cristale de clorură aurică în apă are loc o reacție exotermă; rezultă o soluție roșie-brună, în care aurul se găsește sub forma unui acid complex, $H_2[AuOCl_3]$, *acidul oxo-tricloro-auric*.

Dacă soluția de clorură aurică se tratează cu acid clorhidric rezultă *acidul cloroauric*, respectiv *tetracloroauric*, $H[AuCl_4]$:



$$H_2[AuOCl_3] + HCl = H[AuCl_4] + H_2O$$

Acest acid este numit în consum *clorură de aur*. În industrie se obține tratînd aur cu apă regală. Se prezintă sub formă de cristale galbene delicvescente cu compoziția $H[AuCl_4] \cdot 4H_2O$, solubile în apă, alcool și eter. Este folosit pentru aurire pe cale galvanică, pentru pictură pe sticlă și porțelan, și băi de viraj în fotografie. De multe ori, în locul acidului tetracloroauric se folosește sarea de sodiu, tetracloroauratul de sodiu, $Na[AuCl_4] \cdot 2H_2O$, numită și *sarea de aur*.

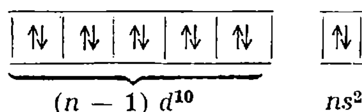
40

GRUPA A II-a SECUNDARĂ A SISTEMULUI PERIODIC

CARACTERIZAREA GRUPEI

Grupa a II-a secundară a sistemului periodic cuprinde elementele *zinc*, Zn *cadmiu*, Cd, şi *mercur*, Hg.

Atomii lor conţin doi electroni de valenţă în stratul electronic exterior :



Însă, spre deosebire de atomii metalelor din grupa a II-a principală, unde electronii de valenţă urmează unui strat electronic cu configuraţie de gaz rar, s^2p^6, la atomii elementelor din grupa a II-a secundară, stratul electronic penultim conţine 18 electroni, adică are configuraţia $s^2p^6d^{10}$.

Această structură este mult mai stabilă decît structura elementelor din grupa I secundară. În timp ce la elementele Cu, Ag şi Au, nivelele *d* pot ceda unul sau doi electroni formînd ioni sau complecşi în stările de oxidare doi şi trei, la atomii elementelor din grupa a II-a secundară a sistemului periodic, cei 10 electroni $(n-1)d$ fiind strîns legaţi nu intervin la formarea legăturilor chimice. La aceste elemente nu se cunosc stări de oxidare mai mari decît doi. Prin faptul că atomii elementelor din grupa a II-a secundară formează numai compuşi în care nivelele *d* sînt completate, elementele Zn, Cd, Hg nu sînt elemente de tranziţie, în timp ce Cu, Ag, Au sînt considerate elemente de tranziţie.

Zincul, cadmiul şi mercurul se deosebesc în unele privinţe de metalele de tranziţie. Astfel, au punctele de topire mai scăzute şi sînt mai electropozitive decît metalele din grupa I secundară. Ele se deosebesc însă net de elementele netranziţionale care le urmează în sistemul periodic (Ga, In, Tl) în special în tendinţa de a forma complecşi.

Intercalarea în învelişul electronic a stratului de electroni *d* influenţează însă atracţia electronilor de valenţă de către nucleu. O dată cu creş

terea numărului de ordine al elementelor de la 20 la 30 are loc o contracţie a volumului atomic şi ca urmare cei doi electroni *ns* se găsesc, de exemplu, în atomul de zinc, mai aproape de nucleu, deci mai puternic legaţi decît la calciu; de aceea, zincul este mai puţin electropozitiv decît calciul. Aceeaşi constatare se poate face la atomul de cadmiu şi atomul de stronţiu, sau la atomul de mercur şi atomul de bariu.

Din cauza contracţiei volumului atomic, ionii atomilor elementelor din grupa a II-a secundară au acţiune polarizantă mai accentuată decît ionii metalelor alcalino-pămîntoase. Combinaţiile cu ionii negativi au caracter mai slab ionic decît combinaţiile corespunzătoare ale metalelor alcalino-pămîntoase; multe dintre ele îşi pierd caracterul ionic şi devin covalente. Astfel, trebuie menţionată tendinţa specială a zincului sau a mercurului de a forma covalenţe, proprietate datorită căreia pot forma numeroşi compuşi organo-metalici.

În soluţie, sărurile de cadmiu şi mercur formează ioni complecşi în care valenţa de coordinaţie a metalului variază de la 2 la 4.

Caracteristicile fizice ale elementelor grupei a II-a secundare sînt arătate în tabela 54.

Tabela 54

Caracteristicile elementelor din grupa a II-a secundară a sistemului periodic

Caracteristici	Zinc Zn	Cadmiu Cd	Mercur Hg
Numărul atomic	30	48	80
Configuraţia electronică exterioară	$3d^{10}4s^2$	$4d^{10}5s^2$	$5d^{10}6s^2$
Masa atomică	65,37	112,40	200,59
Densitatea (s), g/cm³	7,14	8,65	13,6
Punctul de topire, °C	419,5	320,9	−38,4
Punctul de fierbere, °C	906	765	357
Potenţialul de ionizare, eV	9,39	8,99	10,43
Electronegativitatea (Pauling)	1,6	1,7	1,9
Raza de covalenţă, Å	1,31	1,48	1,49
Raza ionică (pt. X^{2+}), Å	0,74	097	1,10

Se observă că, spre deosebire de metalele dir grupa a II-a principală, zincul, cadmiul şi mercurul sînt metale grele, asemănîndu-se prin aceasta cu metalele grupei I secundare; însă, similar celor din grupa principală, au punctele de topire relativ scăzute, mercuru fiind chiar lichid la temperatura obişnuită. Ele sînt destul de volatile.

În general, asemănarea între cele două subgrupe din grupa a II-a a sistemului periodic este mai accentuată decît la subgrupele din grupa I. Astfel, sulfaţii de zinc sau de cadmiu sînt izonorfi cu sulfatul de magneziu. De asemenea, zincul şi cadmiul au aceeaş reţea cristalină cu beriliul şi magneziul.

Caracterul electrochimic al metalelor din grupa a II-a secundară variază în sens invers ca la metalele din grupa principală, și anume, ca și la cupru, argint, aur, activitatea lor scade simțitor de la zinc la mercur. Zincul și cadmiul sînt așezate la stînga hidrogenului în seria tensiunilor electrochimice a metalelor, pe cînd mercurul este așezat la dreapta hidrogenului, apropriindu-se prin aceasta de caracterul metalelor prețioase. Deși mercurul se combină direct cu oxigenul formînd un oxid, acesta prin încălzire se descompune punînd metalul în libertate.

Oxizii acestor metale sînt colorați : oxidul de zinc, la cald, este galben (iar la rece este alb), oxidul de cadmiu este brun, iar oxidul de mercur este roșu. Hidroxizii sînt greu solubili și au caracter slab bazic, hidroxidul de zinc fiind chiar amfoter.

Sulfurile acestor elemente sînt insolubile în apă, ca și sulfurile elementelor din grupa I secundară, deosebindu-se prin aceasta de sulfurile elementelor din grupa I principală, care sînt solubile.

Zincul, cadmiul și mercurul formează hidruri care nu sînt stabile. Zincul și cadmiul formează halogenuri cu caracter ionic ; halogenurile de mercur au caracter covalent.

Metalele din grupa a II-a secundară pot forma ușor aliaje, mai ales mercurul, care formează aliaje caracteristice, *amalgamele*.

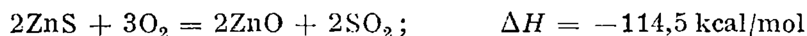
ZINCUL, Zn

Răspîndire în natură. Zincul se găsește în natură numai sub formă de minereuri, mai ales sub formă de *blendă* (sulfură de zinc, ZnS), care însoțește deseori galena. În urma alterării la suprafață, din blendă s-au format *smithsonitul* (carbonatul de zinc, $ZnCO_3$) și silicații de zinc : *calamina*, $Zn_2SiO_4 \cdot H_2O$, și *wilemitul*, Zn_2SiO_4. De multe ori zincul se găsește în minereuri polimetalice.

Mari zăcăminte de zinc se găsesc în S.U.A., Canada, Australia, Mexic, R.D.G., Polonia. În U.R.S.S. există minerale de zinc în Kazahstan, în Ural, în Siberia. La noi în țară zincul se găsește în minereuri complexe în regiunea Baia Mare (Capnic, Rodna Veche, Baia Sprie), Baia de Arieș etc.

Preparare. Minereurile de zinc trebuie de obicei supuse în prealabil unei îmbogățiri. Extragerea zincului din concentratele rezultate se face apoi fie prin metode pirometalurgice, fie prin metode hidrometalurgice.

În *metodele pirometalurgice*, concentratele sulfuroase sînt supuse unei prăjiri :



$$2ZnS + 3O_2 = 2ZnO + 2SO_2; \qquad \Delta H = -114{,}5 \text{ kcal/mol}$$

(Cînd concentrația de SO_2 în gazele de prăjire depășește 7%, aceste gaze pot fi folosite la fabricarea acidului sulfuric.)

A doua etapă a prăjirii se face în aparate de aglomerare, cînd tot sulful este îndepărtat. Aglomeratul obținut este un amestec de oxizi metalici, care trebuie apoi reduși, la temperatură înaltă, în prezența unui redu-

cător. În acest scop, oxidul de zinc este amestecat cu cărbune şi încălzit în retorte la 1 300—1 400°C. Rolul cărbunelui este legarea cît mai repede a oxigenului pus în libertate prin reducerea oxidului de zinc :



$$ZnO + C = Zn + CO$$

Cu cît temperatura este mai înaltă, cu atît şi oxizii se descompun mai repede şi reducerea este mai rapidă.

În aceste condiţii zincul se găseşte în stare de vapori. Vaporii de zinc trec în condensatoare unde condensează ca zinc lichid (fig. 211). O parte din vaporii de zinc însă condensează pe particulele de pulbere antrenate

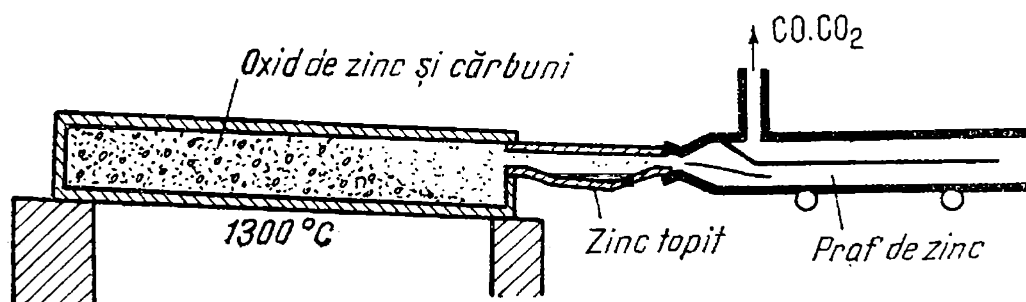


Fig. 211. Retortă orizontală pentru obţinerea zincului.

din retorte. Această pulbere de zinc, în afară de zinc metalic, mai conţine 4—20% oxid de zinc, care acoperă suprafeţele particulelor şi împiedică astfel aglomerarea acestora într-o masă compactă. Pulberea de zinc reprezintă 25% din zincul total. Ea este captată într-un prelungitor al condensatorului (*alonjă*) şi retrimisă apoi în procesul de fabricaţie.

Zincul brut rezultat în condensatoare este impurificat cu plumb şi chiar cu fier ; el este supus unei retopiri ca primă operaţie de purificare. O purificare mai înaintată se realizează prin *redistilare* (deşi este operaţie scumpă), cînd se obţine un zinc de 99,95%.

Dacă minereurile de zinc conţin şi cadmiu, prin prăjire el trece sub formă de oxid, CdO, care se descompune la o temperatură mai mică decît oxidul de zinc. De aceea, la distilare, cadmiul distilă înaintea zincului. El se adună împreună cu pulberea de zinc în prelungitor, de unde poate fi extras.

Întrucît procedeul cu retorte şi prelungitoare are unele dezavantaje economice, se preferă procedeul cu muflă verticală care permite o producţie continuă şi obţinerea unui zinc brut de puritate mai mare.

După acest procedeu, blenda prăjită este brichetată cu cocs şi un liant şi introdusă în mufle verticale construite din carbură de siliciu şi încălzite în exterior la 1 200—1 300°C (fig. 212). Zincul volatilizat este condensat într-un condensator şi apoi purificat. Purificarea se efectuează într-o coloană unde zincul distilă. La capătul superior al coloanei se adună zincul impurificat cu cadmiu şi, uneori, cu arsen, de care se separă prin distilare în altă coloană ; la partea din mijloc se obţine un zinc de mare puritate (99,99%) ;

zincul separat în partea inferioară a coloanei conține plumbul, cuprul și fierul existente în zincul brut.

Pentru minereurile de zinc bogate în fier s-a elaborat un procedeu cu arc electric. Datorită căldurii emanate, cărbunele reduce oxidul de zinc înainte de formarea zgurii. După aceea urmează reducerea Fe_2O_3 la Fe, care se adună în zgura lichidă formată între timp și se îndepărtează o dată cu aceasta.

Vaporii de zinc adunați în partea superioară a cuptorului trec într-un condensator, unde zincul se depune.

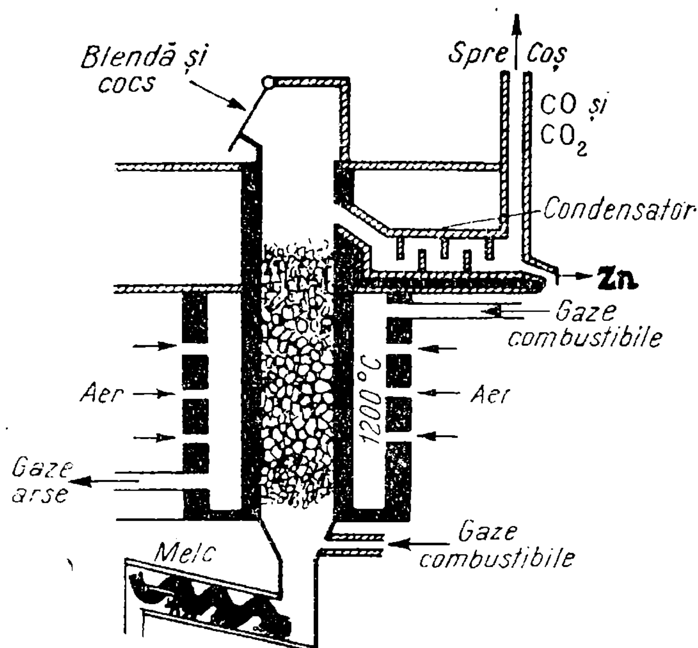


Fig. 212. Procedeu cu muflă verticală pentru obținerea zincului.

La noi în țară, la Combinatul chimico-metalurgic Copșa Mică se realizează extracția concomitentă a zincului și plumbului prin procedeul furnal. Tehnologia implică o prăjire aglomerantă a concentratelor de zinc și concentratelor de plumb în amestec cu fondanții necesari fazei de topire. Aglomeratul rezultat se introduce într-un furnal, împreună cu cocs. În partea inferioară a furnalului are loc arderea cocsului (cu aer introdus în cuptor la circa 750°C). Oxidul de carbon rezultat, trecînd în sus prin cuva furnalului, reduce oxidul de zinc și oxidul de plumb din aglomerat, la zinc și plumb metalic. (Mai are loc și reducerea directă a oxidului de zinc cu carbonul.)

Condensarea vaporilor de zinc se face într-un condensator prin stropire cu plumb lichid, un procedeu care permite un randament de condensare de 90 %. (Plumbul încălzit la 560°C poate adsorbi pînă la 4,4 % Zn(vap); la răcire, solubilitatea zincului în plumb scade la 2,15 %Zn, separîndu-se zinc liber.) Se obține un zinc tehnic cu circa 98 % Zn, 1,4 % Pb și 0,1 % Cd.

În creuzetul furnalului se colectează plumbul împreună cu argintul, aurul și cuprul conținute în aglomerat. Acest plumb brut are compoziția 92,4 % Pb, 5—7 % Cu, 1,5 % Sb, 1815 g Ag/t și 32 g Au/t.

În *metodele hidrometalurgice*, concentratul de zinc, după prăjire, se tratează cu o soluție diluată de acid sulfuric, care transformă oxidul de zinc în sulfat. După ce impuritățile sînt îndepărtate, soluția acidă de sulfat de zinc se supune electrolizei. Zincul se depune pe catod, apoi se topește și se toarnă în calupuri, ca zinc rafinat.

Electroliza sulfatului de zinc permite obținerea unui zinc de mare puritate și cu un randament mai ridicat față de metodele termice, cum și valorificarea metalelor însoțitoare (germaniu, aur, argint etc.).

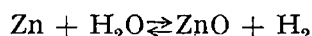
Proprietăți fizice. Zincul este un metal alb-albăstrui, cu structură cristalină. El este polimorf, cristalizînd atît în sistemul cubic, cît și în cel hexagonal. Este fărîmicios la temperatură obișnuită dar, încălzit la 100—150°C, devine maleabil și ductil; peste 200°C est atît de casant încît poate fi transformat ușor în pulbere. Zincul are punctul de topire scăzut și se volatilizează ușor.

Proprietăţi chimice. Zincul nu se oxidează în aer uscat, dar în aer umed se acoperă cu un strat subţire de carbonat bazic, $ZnCO_3 \cdot 3Zn(OH)_2$, care apără restul metalului de a se oxida mai departe. Încălzit în aer la temperatura de fierbere, el se aprinde şi arde cu o flacără foarte strălucitoare, producînd oxid de zinc, care se răspîndeşte sub formă de pulbere albă. La 500°C arde cu flacără verde-albastră, strălucitoare, ceea ce face să fie întrebuinţat şi în pirotehnie. Cu halogenii, zincul se combină încet şi numai la umiditate.

Zincul, în stare de pulbere, reacţionează cu sulful la cald, formînd sulfura de zinc, ZnS. De asemenea este atacat, chiar la temperatura obişnuită, de hidrogenul sulfurat; sulfura formată la suprafaţa metalului îl apără de un atac ulterior. Zincul nu este atacat de azot.

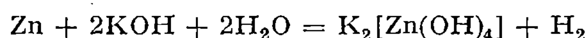
Cu foarte multe metale zincul formează aliaje, fiind perfect miscibil în stare topită; cu unele dintre metale, ca de exemplu Cu, Ag, Au, Mn, Fe, Co etc., formează combinaţii intermetalice.

Zincul nu descompune apa la temperatura obişnuită, deoarece se acoperă cu un strat protector de $Zn(OH)_2$. La temperaturi mai mari de 100°C are însă loc reacţia:



$$Zn + H_2O \rightleftharpoons ZnO + H_2$$

Hidroxizii alcalini atacă zincul, mai ales la cald; se dezvoltă hidrogen şi rezultă zincaţi, notaţi în mod obişnuit ZnO_2^{2-}, dar mai corect $[Zn(OH)_3(H_2O)]^-$, $[Zn(OH)_3(H_2O)_3]^-$ sau $[Zn(OH)_4]^{2-}$:



$$Zn + 2KOH + 2H_2O = K_2[Zn(OH)_4] + H_2$$

În conformitate cu poziţia lui în seria tensiunilor electrochimice, zincul reacţionează cu acidul clorhidric şi acidul sulfuric diluaţi, cu dezvoltare de hidrogen. În cazul acidului sulfuric concentrat nu se dezvoltă hidrogen, ci SO_2. Tot aşa, în cazul acidului azotic concentrat se dezvoltă NO.

Impurităţile metalice mai puţin active decît zincul accelerează puterea de atac.

Zincul formează cu impurităţile existente în el mici elemente galvanice (v. „Coroziunea"); în locurile neocupate de impurităţi zincul trece în soluţie, iar pe impurităţi (de obicei metale mai puţin active decît zincul) se separă hidrogen. Cînd zincul nu conţine impurităţi, hidrogenul se descarcă chiar pe el şi se menţine acolo sub forma unui strat subţire împiedicînd astfel ca altă cantitate de metal să treacă în soluţie. Aşa se explică de ce pentru accelerarea reacţiei între un acid mineral diluat şi zinc se adaugă cîteva picături de soluţie diluată de sulfat de cupru.

Întrebuinţări. Mari cantităţi de zinc sînt întrebuinţate pentru acoperirea obiectelor de fier şi oţel, ca strat protector contra ruginii (tabla galvanizată), pentru fabricarea tablelor de zinc pentru construcţii, cum şi pentru confecţionarea de obiecte uzuale: căldări, căni, bidoane etc.

Vasele de zinc nu pot fi însă întrebuinţate la prepararea alimentelor, deoarece ele sînt atacate de acizii proveniţi din descompunerea grăsimilor, de oţet, de sare etc., formînd combinaţii otrăvitoare.

Industria poligrafică foloseşte zincul pentru aliaje de clişee.

În metalurgie, zincul folosește drept component în aliaje, îndeosebi în alame, apoi sub formă de pulbere, pentru extragerea argintului și a aurului din leșiile de cianurare. În industria chimică, zincul se întrebuințează drept reducător și pentru obținerea oxidului de zinc. În industria electrotehnică, este folosit drept catod de elemente galvanice etc.

COMBINAȚIILE ZINCULUI

Ca urmare a structurii sale electronice — doi electroni pe stratul electronic exterior — zincul formează combinații în care el este component bivalent pozitiv. Ionii Zn^{2+} în soluție apoasă sînt incolori.

Tendința de a forma complecși prin adiție de ioni OH^- este mai puternic exprimată la zinc decît la cupru. Ca și hidroxidul de aluminiu, hidroxidul de zinc are caracter amfoter.

Zincul poate forma și cationi complecși, adiționînd molecule neutre, ca de exemplu amoniac. Pe formarea acestor complecși se bazează solubilizarea sărurilor insolubile ale zincului, de exemplu solubilizarea hidroxidului de zinc în hidroxid de amoniu.

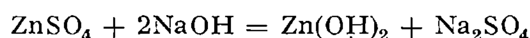
COMBINAȚIILE ZINCULUI CU OXIGENUL

Oxidul de zinc, ZnO, se găsește în natură ca mineralul *zincit*. În industrie se obține prin arderea zincului în curent de aer, în retorte. El se depune pe pereții camerelor de care sînt legate retortele, după mărimea granulei. Oxidul de zinc foarte pur se obține prin calcinarea carbonatului bazic de zinc.

Oxidul de zinc pur este o pulberă perfect albă, ușoară, care prin încălzire se colorează în galben, dar prin răcire revine la culoarea inițială. Sublimează la temperaturi ridicate, fără descompunere. Este insolubil în apă, dar ușor solubil în acizi și alcalii.

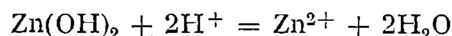
Oxidul de zinc este, alături de *ceruză* (carbonat bazic de plumb) și *litopon* (amestec de sulfură de zinc și sulfat de bariu), unul din cei mai importanți pigmenți minerali albi (*alb de zinc*). El are o bună putere de acoperire la vopsit și nu își schimbă culoarea în prezența hidrogenului sulfurat (întrucît sulfura de zinc este tot albă). El mai este întrebuințat pentru culori și glazuri în ceramică și sticlărie, ca umplutură și colorant pentru cauciuc, drept catalizator în chimia organică, pentru prepararea de pomezi și pudre medicinale și cosmetice, pentru unele impermeabilizări de țesături, în mase adezive pentru chituri etc.

Hidroxidul de zinc, $Zn(OH)_2$, se obține prin tratarea unei sări de zinc cu un hidroxid alcalin:



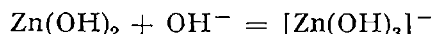
$$ZnSO_4 + 2NaOH = Zn(OH)_2 + Na_2SO_4$$

Este un precipitat alb care are caracter amfoter. Astfel, reacționează cu acizi dînd sărurile respective:



$$Zn(OH)_2 + 2H^+ = Zn^{2+} + 2H_2O$$

cum şi cu un exces de hidroxid alcalin formînd prin adiţie de ioni OH^-, anionii complecşi *hidroxozincaţi* sau, pe scurt, *zincaţi* :



$$Zn(OH)_2 + OH^- = [Zn(OH)_3]^-$$

În afară de *trihidroxozincaţi*, $M^I[Zn(OH)_3]$, se mai cunosc şi *tetrahidroxozincaţi*, $M_2^I[Zn(OH)_4]$ şi *hexahidroxozincaţi*, $M_2^I[Zn(OH)_6]$.

Hidroxidul de zinc este solubil în amoniac şi soluţii de săruri de amoniu din cauza formării unei baze complexe, solubile :



$$Zn(OH)_2 + 4NH_3 \rightleftarrows [Zn(NH_3)_4](OH)_2$$



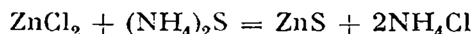
$$Zn(OH)_2 + 2[NH_4]^+ \rightleftarrows [Zn(NH_3)_2]^{2+} + 2H_2O$$

Dacă se tratează soluţia unei sări de zinc cu amoniac se separă un precipitat gelatinos, un *oxid de zinc hidratat*, care numai prin şedere îndelungată trece în forma stabilă a hidroxidului de zinc, $Zn(OH)_2$, cristalin.

SĂRURILE ZINCULUI

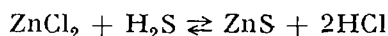
Dintre sărurile de zinc se menţionează sulfura, clorura, sulfatul şi carbonatul.

Sulfura de zinc, ZnS, se găseşte în natură sub formă de *blendă*, cînd este cristalizată în sistemul cubic, mai rar ca *wurtzit*, cînd este cristalizată în sistemul hexagonal. În laborator, se obţine cînd într-o soluţie sînt prezenţi ioni Zn^{2+} şi ioni S^{2-}, de exemplu o sare de zinc şi sulfură de amoniu :



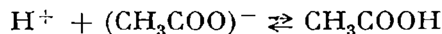
$$ZnCl_2 + (NH_4)_2S = ZnS + 2NH_4Cl$$

Dacă în loc de sulfură de amoniu se foloseşte hidrogen sulfurat, se stabileşte echilibrul chimic :



$$ZnCl_2 + H_2S \rightleftarrows ZnS + 2HCl$$

Dacă se adaugă însă acetat de sodiu, ionul acetat formează împreună cu ionii de hidrogen ai acidului clorhidric, acidul acetic, un acid slab :



$$H^+ + (CH_3COO)^- \rightleftarrows CH_3COOH$$

Ionii H^+ ai acidului clorhidric fiind îndepărtaţi din soluţie, echilibrul reacţiei este deplasat spre formare de sulfură de zinc.

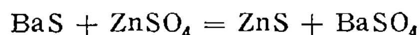
Sulfura de zinc este un precipitat alb, solubil în acizi minerali. Iradiată cu lumină ultravioletă devine cenuşie din cauza separării de zinc metalic.

Preparată în mod special, astfel încît în stare cristalină să conţină ca impurităţi numai urme de metale grele, de exemplu mangan sau cupru, are propietatea să devină luminescentă cînd este iradiată cu lumină sau expusă radiaţiilor radioactive sau razelor X. De aceea, aceas-

tă sulfură de zinc (numită *blendă Sidot*) este folosită pentru ecrane de raze X, cercetări radioactive și indicatoare luminoase.

Sulfura de zinc se întrebuințează drept pigment alb, de obicei, însă, sub formă de litopon, cum și în ceramică pentru smalțuri.

Litoponul este un amestec de sulfură de zinc și sulfat de bariu, preparat prin tratarea sulfurii de bariu cu sulfat de zinc:



$$BaS + ZnSO_4 = ZnS + BaSO_4$$

El are bună putere de acoperire în vopsele cu ulei și cu apă (mai slabă însă decît albul de zinc sau albul de plumb); nu este toxic și este insensibil față de hidrogenul sulfurat; este însă sensibil la lumină. Mai este întrebuințat la fabricarea linoleumului, ca umplutură la cauciuc, tapete etc.

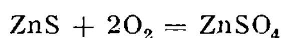
Clorura de zinc, $ZnCl_2$, se prepară tratînd zincul, oxidul sau carbonatul de zinc cu acid clorhidric; prin evaporarea soluției cristalizează sarea hidratată, $ZnCl_2 \cdot H_2O$, ca o pulbere formată din cristale hexagonal-romboedrice, care, prin încălzire, pierde apa și devine anhidră. Se topește la 290°C și prin răcire se solidifică într-o masă tare, cu aspect de porțelan.

Clorura de zinc este delicvescentă și foarte solubilă în apă (dizolvarea are loc cu dezvoltare de căldură); soluția are o reacție acidă din cauza hidrolizei.

Clorura de zinc are tendința să formeze săruri duble, mai ales cu cloruri de metale alcaline sau alcalino-pămîntoase; compoziția lor corespunde de obicei formulei $M_2^I[ZnCl_4]$, adică sînt *tetraclorozincați*. Tetraclorozincatul de amoniu, $(NH_4)_2[ZnCl_4]$, se folosește pentru lipit metalele cu cositor. În acest scop se dizolvă resturi de zinc în acid clorhidric; drept decapant pentru fierul de lipit folosește clorura de amoniu. Clorura de zinc formează cu oxizii metalici combinații complexe și metalul rămîne neoxidat, astfel încît se poate alia cu cositorul depus.

Clorura de zinc se mai folosește în electrogalvanizare (*zincare*), pentru impregnarea lemnului, în special a traverselor de cale ferată (contra putrezirii), pentru prepararea „fibrei" din pastă de celuloză, ca agent de condensare în chimia organică preparativă (deoarece are mare afinitate pentru apă), pentru prepararea cărbunelui activ din lemn (clorura de zinc distruge toate resturile organice), ca mordant în vopsitoria și imprimeria textilă, la bateriile electrice uscate (amestecată cu rumeguș de lemn și glicerină, anolog clorurii de amoniu în pila Leclanché), pentru prepararea cimentului magnezian (împreună cu oxid de magneziu), ca dezinfectant în medicină etc.

Sulfatul de zinc, $ZnSO_4$, se prepară în industrie tratînd resturi de zinc cu acid sulfuric diluat sau prin prăjirea lentă a blendei:



$$ZnS + 2O_2 = ZnSO_4$$

Sulfatul de zinc cristalizează din soluția apoasă sub 39°C în prisme ortorombice sub formă de hidrat cristalin, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$. Cu sulfați de metale alcaline formează sulfați dubli, de exemplu $ZnSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot 6H_2O$.

Cu sulfații de fier, de mangan, de cobalt, de nichel etc., care cristalizează de asemenea cu șapte molecule de apă, sulfatul de zinc formează cristale mixte.

Sulfatul de zinc, din punct de vedere tehnic, este cea mai importantă sare de zinc. Este întrebuințat la prepararea altor săruri de zinc, la extragerea zincului prin rafinare electrolitică, la conservarea lemnelor, pieilor, ca ignifug pentru unele țesături, ca sicativ pentru vernisuri și uleiuri, la fabricarea litoponului, ca dezinfectant în medicină etc.

Carbonatul de zinc, $ZnCO_3$, există în natură ca mase cristalizate hexagonal-romboedric. El se poate prepara tratînd hidroxidul de zinc cu un curent de bioxid de carbon. Este o substanță albă, insolubilă în apă (cu timpul trece însă în carbonat bazic de zinc). La 150°C pierde CO_2 trecînd în ZnO. (Aceasta este și o metodă de preparare a oxidului de zinc). Carbonatul de zinc se folosește ca pigment alb, în ceramică, la prelucrarea cauciucului, în cosmetică, în medicină etc.

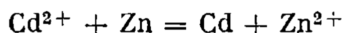
Dacă se tratează soluții de săruri de zinc cu carbonați alcalini precipită carbonați bazici de zinc, care au de obicei compoziția: $2ZnCO_3 \cdot 3Zn(OH)_2$.

CADMIUL, Cd

Cadmiul se găsește în cantități foarte mici în natură, însoțind de obicei combinațiile zincului, de exemplu *blenda* și *calamina*.

Zăcămintele bogate în cadmiu se găsesc în S.U.A., Belgia, Australia și Norvegia.

Modul de extragere a cadmiului este legat de cel a zincului. Deoarece cadmiul se reduce mai ușor decît zincul și este mult mai volatil, în instalațiile de obținere a zincului, el distilă primul. Se separă apoi de zinc, fie prin redistilare, fie prin tratare cu acid sulfuric sau acid clorhidric diluat urmată de precipitare cu zinc:



$$Cd^{2+} + Zn = Cd + Zn^{2+}$$

Metoda a început să fie înlocuită cu obținerea cadmiului pe cale electrolitică. Din cauza tensiunii de separare mult mai mici, cadmiul poate fi separat ușor din soluțiile de sulfat de zinc (de la hidrometalurgia zincului).

Cadmiul foarte pur se obține prin rafinare pe cale electrolitică și sublimare în curent de hidrogen sau în vid.

Cadmiul este un metal, alb, lucios, ca zincul; la aer devine mat din cauza formării unui strat superficial de oxid, CdO. Este mai ductil și mai maleabil decît zincul. Pe hîrtie lasă urmă cenușie. Proprietățile sale mecanice pot fi mult îmbunătățite prin aliere cu zinc.

Încălzit puternic, arde cu flacără roșie-brună, formînd vapori bruni de oxid. Cu halogenii se combină ușor la cald.

Fiind așezat înaintea hidrogenului în seriea tensiunilor electrochimice, cadmiul reacționează cu acidul clorhidric și acidul sulfuric diluat dînd săruri incolore, solubile în apă. Nu reacționează însă cu hidroxizi alcalini.

Cadmiul formează aliaje casante cu aur, platină și cupru, și aliaje ductile și maleabile cu plumb, staniu și argint. Unele aliaje de cadmiu au un punct de topire foarte scăzut.

Din aliaje de cadmiu se fac diferite piese cu coeficient de dilatare foarte mic (paliere, piese pentru ceasornicărie etc.); amalgamul de cadmiu este folosit în stomatologie pentru plombe (se întărește repede). Cu cadmiu se acoperă electrolitic fierul pentru a-l p oteja contra coroziunii (cadmiere). Cadmiul mai este întrebuințat pentru confecționarea de piese de motoare cu viteză foarte mare, ca cele de automobile și avioane; de asemenea folosește pentru siguranțe electrice ușor fuzibile, instrumente de precizie etc. Cadmiul de mare puritate este întrebuințat la confecționarea acumulatoarelor electrice alcaline și pentru elemente galvanice normale, tip Weston.

Avînd mare afinitate față de neutroni, cadmiul se folosește în reactoare nucleare, sub formă de bare, ca regulator al vitezei reacțiilor înlănțuite.

COMBINAȚIILE CADMIULUI

În combinațiile sale, cadmiul are totdeauna numărul de oxidare +2. Sărurile de cadmiu în soluții dau ioni de cadmiu Cd^{2+}, incolori.

Sărurile de cadmiu în soluții diluate sînt astrigente, iar în soluții concentrate sînt caustice. Tind să formeze săruri complexe, mai ales cu halogenii.

Ionii de cadmiu, Cd^{2+}, pot forma complecși și cu molecule neutre, ca de exemplu cu amoniac, $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$, și cu derivații organici ai acestuia. Pe formarea unor asemenea combinații complexe se bazează solubilizarea unor combinații ale cadmiului. Sărurile de cadmiu sînt toxice.

Oxidul de cadmiu, CdO, se obține prin arderea metalului în aer sau prin piroliza carbonatului sau azotatului de cadmiu. Este de culoare verde-gălbuie pînă la brună-neagră. Încălzit peste 700°C începe să sublimeze, iar la o încălzire mai puternică scindează oxigen. De aceea poate fi redus cu ușurință la cald (cu hidrogen la 270—300°C, cu carbon sau oxid de carbon de la circa 700°C).

Hidroxidul de cadmiu, $Cd(OH)_2$, rezultă sub formă de precipitat alb la tratarea unor soluții de săruri de cadmiu cu hidroxid alcalin. Nu se dizolvă în exces de hidroxid alcalin, dar se dizolvă în amoniac.

Sulfura de cadmiu, CdS, rezultă la introducerea hidrogenului sulfurat în soluția unei săr de cadmiu, sub forma unui precipitat de culoare galbenă. Este insolubilă în acid clorhidric diluat, dar solubilă în acidul

azotic şi acidul sulfuric diluaţi la cald, cum şi în acizi concentraţi. Este folosită ca pigment galben (*galben de cadmiu*) pentru vopsele.

Clorura de cadmiu, $CdCl_2$, se obţine în stare anhidră prin încălzirea cadmiului sau oxidului de cadmiu în curent de clor. Este solubilă în apă; din soluţii apoase poate cristaliza ca hidraţi cu $1-4H_2O$. Cu cloruri de metale alcaline formează cloruri complexe, mai ales de tipul $M^I[CdX_3]$. Se cunosc însă cloruri complexe şi de tipul $M_2^I[CdX_4]$ şi $M_4^I[CdX_6]$.

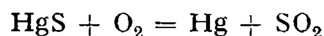
MERCURUL, Hg

Mercurul este cunoscut din antichitate sub numele de *hydrargirum*, care înseamnă argint curgător; i se mai spune *argint viu*.

Răspîndire în natură. Mercurul se găseşte cîteodată în stare nativă printre crăpăturile mineralelor de mercur. În stare combinată există mai ales ca *cinabru* (sulfură de mercur, HgS), mai rar ca clorură sau iodură mercurică.

Cele mai importante mine de cinabru se găsesc în Spania (Almaden), exploatate încă din timpul romanilor, apoi în Italia, U.R.S.S., California, Mexic etc. La noi în ţară cinabrul se găseşte în Transilvania (Valea Dosului).

Preparare. Metoda clasică pentru prepararea mercurului constă în uscarea şi prăjirea minereului de cinabru în cuptor, în prezenţa aerului:



$$HgS + O_2 = Hg + SO_2$$

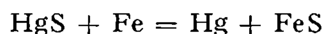
urmată de răcirea vaporilor de mercur în condensatoare de gresie răcite cu apă (fig. 213).

O parte din mercur se condensează în stare lichidă. Uneori restul se trece în apă acidulată unde se aduce şi praf de minereu; se formează o emulsie, care se amestecă apoi fie cu var:



$$4HgS + 4CaO = 3CaS + CaSO_4 + 4Hg$$

fie cu strunjitură de fier:



$$HgS + Fe = Hg + FeS$$

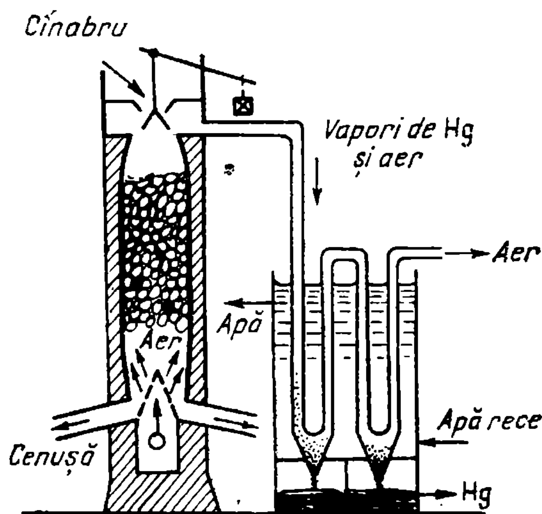


Fig. 213. Cuptor pentru obţinerea mercurului din cinabru.

Mercurul brut este apoi supus purificării pentru îndepărtarea atît a impurităţilor mecanice antrenate (praf etc.), cît şi a elementelor străine amestecate.

Mercurul pur se obţine prin distilare în vid sau prin agitare cu o soluţie azotică de azotat mercuros.

Proprietăţi fizice. Mercurul este alb strălucitor ca argintul. El este singurul metal lichid la temperatura

obişnuită. Coeficientul de dilatare termică a mercurului este foarte mare (între 0 şi 100°C este aproape proporţional cu acela al gazelor).

În stare pură, mercurul se rostogoleşte pe hîrtia albă fără să lase urme. El este foarte greu. Conductibilitatea termică a mercurului este redusă (la 0°C, este de 2,2 % din aceea a argintului), ca şi conductibilitatea electrică (la 0°C, este 1,58 % din aceea a argintului). Mercurul emite vapori la orice temperatură, aşa încît aerul din locurile unde se lucrează cu mercur este încărcat cu vapori de mercur.

Proprietăţi chimice. Mercurul are tensiunea de polarizare puţin mai mare decît a argintului; deci poate fi considerat ca făcînd parte dintre metalele preţioase. Nu se oxidează în aer la temperatura obişnuită; în aer umed se oxidează încet, acoperindu-se cu o peliculă subţire de oxid mercuros, Hg_2O, care se dizolvă în parte în metal, făcîndu-l să adere la pereţii sticlei. Încălzit la 350°C, el se oxidează repede, formînd oxid mercuric, HgO, roşu.

La temperatura obişnuită, mercurul este atacat puternic de clor, cu care formează cloruri. De asemenea reacţionează cu sulful, cînd acesta este în pulbere fină.

Mercurul nu reacţionează cu acidul clorhidric sau acidul sulfuric diluaţi. Acidul sulfuric concentrat atacă mercurul la cald, formînd sulfat mercuric, $HgSO_4$, şi bioxid de sulf:



$$2H_2SO_4 + Hg = HgSO_4 + SO_2 + 2H_2O$$

Similar se comportă şi acidul azotic. După cum mercurul sau acidul este în exces, se formează sărurile de Hg(I) sau de Hg(II).

Mercurul fiind aşezat după hidrogen în seria tensiunilor electrochimice, el este precipitat din soluţia sărurilor sale de majoritatea metalelor, chiar de cupru.

Proprietăţi biologice. Mercurul lichid este otrăvitor, însă în mai mică măsură decît sărurile sale, deoarece el se absoarbe greu în organism. Sărurile de mercur, în schimb, sînt foarte otrăvitoare şi provoacă repede moartea. Vaporii de mercur dau loc la otrăviri cronice, care se manifestă la început printr-o durere puternică de cap, salivaţie abundentă, gust metalic în gură şi tremurături nervoase.

Întrebuinţări. Mercurul este întrebuinţat la extragerea aurului şi argintului, la termometre, barometre, manometre, trompe, pompe de vid înaintat etc., la prepararea unor alifii medicinale (pentru boli de piele), la prepararea fulminatului de mercur (amorsă pentru explozivi), a cinabrului (pigment roşu), în lămpile redresoare de curent electric, în lămpile pentru raze ultraviolete, la amalgame şi la prepararea combinaţiilor de mercur.

Mercurul coloidal este întrebuinţat în medicină, pentru injecţii, deoarece chiar în diluţii mari are acţiune bactericidă şi este mai puţin toxic decît toate sărurile de mercur solubile.

Amalgame. Mercurul formează amalgame cu sodiul, potasiul, argintul, aurul, cum şi cu zincul, cadmiul, staniul, plumbul etc. (dar nu cu fierul,

cobaltul, nichelul şi manganul. Amalgamele se obţin prin frecarea metalului cu mercur sau pe cale electrolitică. Amalgamele, la temperatură obişnuită, sînt de obicei lichide sau păstoase (proprietate folosită în stomatologie pentru modelarea plombelor). Încălzite în vid, distilă mercurul şi rămîne metalul curat. Aşa se pot auri sau arginta unele obiecte. Amalgamul de sodiu este mult întrebuinţat ca reductor. În elementele galvanice se folosesc plăci de zinc amalgamate.

COMBINAŢIILE MERCURULUI

Spre deosebire de zinc şi cadmiu, mercurul formează două tipuri de combinaţii : cele derivate de la mercurul (I), adică *mercuroase*, Hg_2X_2, şi cele derivate de la mercurul (II), adică *mercurice*, HgX_2.

În combinaţiile mercuroase, mercurul este monovalent; din punct de vedere electrochimic însă, formal este bivalent, deoarece într-o moleculă, doi atomi de mercur sînt legaţi între ei, corespunzător formulei X—Hg—Hg—X, adică Hg_2X_2. Ionii din soluţii nu sînt deci ioni simpli Hg^+, ci ioni dubli Hg_2^{2+}. Existenţa lor a fost evidenţiată pe diferite căi.

Combinaţiile mercurului (II) sînt cele mai stabile. Combinaţiile mercurului (I) se descompun sub influenţa luminii, în mercur şi compuşi de mercur (II).

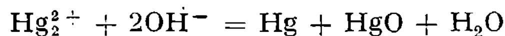
Între combinaţiile mercurice şi cele mercuroase se stabileşte uşor un echilibru. Orice reactiv care reduce mai mult activitatea Hg^{2+} (de exemplu prin precipitare) decît activitatea Hg_2^{2+} va cauza disproporţionarea Hg_2^{2+}. Astfel, nexistenţa cianurii de mercur (I) este condiţionată de disocierea foarte redusă a $Hg(CN)_2$, din care cauză echilibrul :



$$Hg_2^{2+} + 2CN^- = Hg + Hg(CN)_2$$

este deplasat spre dreapta.

Tot aşa, adăugarea de ioni OH^- la o soluţie de Hg_2^{2+} duce la formarea unui precipitat de mercur şi oxid de mercur (II) :



$$Hg_2^{2+} + 2OH^- = Hg + HgO + H_2O$$

deci deplasarea echilibrului spre dreapta :

Sărurile de mercur (I) solubile se obţin prin agitarea soluţiilor apoase ale sărurilor de mercur (II) cu mercur metalic sau prin tratarea carbonatului mercuros cu acizii respectivi; cele greu solubile se obţin din combinaţii solubile, prin precipitare. În general, combinaţiile de mercur (I) sînt greu solubile. Cele solubile (azotatul, cloratul şi percloratul), în soluţie apoasă hidrolizează slab, din care cauză soluţiile au caracter acid. Combinaţiile de mercur (I) au acţiune reducătoare. Au o slabă tendinţă de a forma combinaţii complexe.

Sărurile de mercur (II) ale acizilor tari sînt incolore, ele tind însă să formeze săruri bazice insolubile care sînt de obicei colorate galben-porto-

caliu. Sărurile de mercur (II) solubile (azotatul, percloratul. etc.) în soluție apoasă hidrolizează; soluțiile au caracter acid, care este mai accentuat decît în cazul sărurilor de mercur (I). La combinațiile care disociază numai în mică măsură, ca de exemplu clorura, bromura cianura, hidroliza este foarte slabă sau nu se produce.

Spre deosebire de ionii Hg_2^{2+}, ionii Hg^{2+} au tendința accentuată să formeze ioni complecși, în care metalul are valența coordinativă 4. (Ionii Hg^{2+} nu există decît în soluțiile sărurilor oxoacizilor).

Se cunoaște și un număr mare de compuși organici ai mercurului.

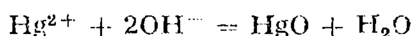
COMBINAȚIILE MERCURULUI CU OXIGENUL

Oxidul de mercur (II) sau *oxidul mercuric*, HgO, se prepară încălzind azotatul de mercur :



$$Hg(NO_3)_2 = HgO + 2NO_2 + {}^1/_2O_2$$

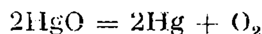
(în acest caz, oxidul obținut este roșu), sau tratînd o soluție de clorură mercurică sau de azotat mercuric cu un hidroxid alcalin :



$$Hg^{2+} + 2OH^- = HgO + H_2O$$

(oxidul obținut în acest caz este galben). Atît oxidul galben, cît și cel roșu sînt identici, deosebindu-se prin mărimea particulelor.

Oxidul de mercur încălzit peste 500°C se descompune în oxigen și mercur :



$$2HgO = 2Hg + O_2$$

Oxidul mercuric se întrebuințează în industria ceramică pentru colorarea porțelanului; uneori se adaugă în compoziția vopselelor pentru vapoare, pe partea contactului cu apa (oxidul mercuric, cu clorura de sodiu din apa mării formează clorura mercurică, $HgCl_2$, substanță otrăvitoare care împiedică micile animale marine să se lipească de fundul vaselor).

SĂRURILE DE MERCUR

SĂRURILE DE MERCUR (I)

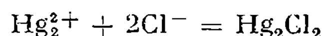
Dintre sărurile mercurului (I) se menționează ca mai importante : clorura, azotatul și sulfatul.

Clorura de mercur (I) sau *clorura mercuroasă*, Hg_2Cl_2, numită și *calomel*, se poate obține prin încălzirea unui amestec de clorură mercurică cu mercur metalic :



$$HgCl_2 + Hg \rightleftarrows Hg_2Cl_2$$

sau tratînd soluția unei săruri de mercur (I), de exemplu azotatul, cu acid clorhidric diluat :



$$Hg_2^{2+} + 2Cl^- = Hg_2Cl_2$$

Este o masă cristalizată, albă, greu solubilă în apă. La lumină se înnegrește din cauza descompunerii ei parțiale în clorură mercurică și mercur

metalic. La 383°C sublimează. Tratată cu amoniac, se colorează în negru din cauza formării mercurului metalic în amestec cu clorura amido-mercurică :

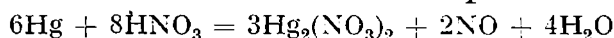


$$Hg_2Cl_2 + 2NH_3 = [HgNH_2]Cl + Hg + NH_4Cl$$

De aci vine şi numele de calomel (în lb. greacă : *calos melos* = negru frumos).

Clorura mercuroasă este întrebuinţată în medicină ca purgativ, în industrie la colorarea porţelanului cu culori aurii etc.

Azotatul de mercur (I) sau *azotatul mercuros*, $Hg_2(NO_3)_2$, se poate obţine prin acţiunea acidului azotic diluat asupra unui exces de mercur :



$$6Hg + 8HNO_3 = 3Hg_2(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

În această reacţie, mercurul formează întîi un oxid, care reacţionează apoi cu acidul azotic.

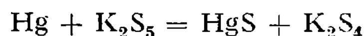
Azotatul mercuros cristalizează în cristale prismatice incolore, uşor solubile în apă ; soluţia are reacţie acidă din cauza hidrolizei. La o diluţie mare se separă săruri bazice, de exemplu $Hg_2(OH)(NO_3)$. Soluţiile de azotat mercuros sînt reducătoare. Ele se păstrează peste mercur pentru a împiedica oxidarea lor de către oxigenul din aer.

Sulfatul de mercur (I) sau *sulfatul mercuros*, Hg_2SO_4, se prepară tratînd azotatul mercuros cu acid sulfuric diluat sau încălzind mercur cu acid sulfuric concentrat. Este o substanţă cristalizată în prisme monoclinice incolore, greu solubile în apă ; în soluţie apoasă trece cu timpul în săruri bazice de culoare gălbuie.

Sulfatul mercuros este folosit în industrie drept catalizator la oxidarea naftalinei în acid ftalic.

SĂRURILE DE MERCUR (II)

Sulfura de mercur (II) sau *sulfura mercurică*, HgS, se găseşte răspîndită în natură sub formă de *cinabru*, cristale hexagonale de culoare roşie sau agregate de culoare închisă. Se poate prepara prin încălzirea mercurului cu pentasulfură de potasiu :

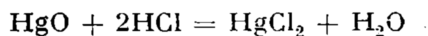


$$Hg + K_2S_5 = HgS + K_2S_4$$

În afară de modificaţia roşie se mai cunoaşte o modificaţie neagră a sulfurii de mercur, alcătuită din mici cristale tetraedrice. Aceasta poate fi obţinută prin tratarea mercurului cu sulf topit sau în pulbere fină (procedee industriale) sau prin precipitarea mercurului, din soluţia unei sări, cu hidrogen sulfurat (în laborator).

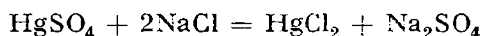
Sulfura de mercur este puţin solubilă în apă şi nu reacţionează cu acizi concentraţi. Modificaţia roşie este mult folosită ca pigment (*roşu de cinabru* sau *roşu de China*).

Clorura de mercur (II) sau *clorura mercurică*, $HgCl_2$, numită şi *sublimat corosiv*, se poate prepara prin tratarea oxidului mercuric cu acid clorhidric :



$$HgO + 2HCl = HgCl_2 + H_2O$$

sau încălzind un amestec de sulfat mercuric şi clorură de sodiu :



$$HgSO_4 + 2NaCl = HgCl_2 + Na_2SO_4$$

Clorura mercurică cristalizează în prisme rombice, albe, lucioase. Încălzită peste 300°C sublimează. Ea se dizolvă în apă, alcool, eter, benzen etc. În apă, este puţin ionizată.

Compusul are caracter covalent ; cea mai mare parte din clorura mercurică se găseşte sub forma unui neelectrolit [Cl—Hg—Cl]. De asemenea manifestă o slabă asociere moleculară (unele molecule sînt dimere sau chiar trimere).

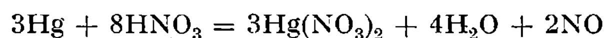
Cu alte cloruri, clorura mercurică formează combinaţii duble sau săruri complexe ; cele mai cunoscute sînt de tipul $M^I[HgCl_3]$ şi $M^I_2[HgCl_4]$. Prin formarea unor asemenea complecşi se explică creşterea solubilităţii clorurii mercurice în apă dacă se adaugă acid clorhidric, clorură de amoniu sau alte cloruri.

Clorura mercurică este o otravă puternică ; în cantitate de 0,2—0,4 g poate să omoare un om. (Drept antidot se foloseşte albuşul de ou, deoarece coagulează cu clorura mercurică).

Pentru a se păstra mai mult timp nealterată şi pentru a înlesni solubilitatea în apă, clorura mercurică se prepară în pastile cu un exces de clorură de sodiu. În această formă este întrebuinţată în medicină ca dezinfectant şi antiseptic extern. (Sublimatul se colorează anume în roşu, pentru a fi recunoscut.)

Clorura mercurică mai este întrebuinţată pentru impregnarea contra putrezirii a traverselor de cale ferată şi a stîlpilor de telegraf, la conservarea preparatelor anatomice şi a pieilor, la fabricarea unor săpunuri medicinale (antiseptice), ca fungicid în agricultură, drept catalizator în chimia organică, ca reactiv de laborator etc.

Azotatul de mercur (II) sau *azotatul mercuric*, $Hg(NO_3)_2$, rezultă din tratarea mercurului cu un exces de acid azotic :



$$3Hg + 8HNO_3 = 3Hg(NO_3)_2 + 4H_2O + 2NO$$

Formează cristale incolore, solubile în apă ; în soluţie hidrolizează acid. De aceea se păstrează numai în prezenţă de exces de acid azotic.

Azotatul mercuric este materia primă din care se prepară cele mai multe combinaţii ale mercurului. Astfel, cu cianuri alcaline formează *cianura mercurică*, $Hg(CN)_2$, o substanţă cristalină, incoloră, solubilă în apă ; este extrem de toxică. Ea formează uşor cianuri complexe, de exemplu $K_2[Hg(CN)_4]$.

Sulfatul de mercur (II) sau *sulfatul mercuric*, $HgSO_4$, se obţine prin tratarea mercurului sau a oxidului mercuric cu acid sulfuric. Este o substanţă albă, solubilă în apă, din care cristalizează sub formă de hidraţi. În cantitate mare de apă formează un sulfat mercuric bazic cu compoziţia $HgSO_4.2HgO$, de culoare galbenă.

Sulfatul mercuric este folosit în industria chimică drept catalizator pentru prepararea acetaldehidei din acetilenă şi apă.

41

LANTANIDE

În sensul riguros al cuvîntului, prin lantanide ar trebui înțelese elementele de tranziție ai căror atomi au orbitali $4f$ parțial ocupați cu electroni. Această definiție exclude deci, *lantanul*, elementul 57, ai cărui atomi nu au electroni $4f$, și *lutețiul*, elementul 71, ai cărui atomi au nivelul $4f$ completat cu 14 electroni. Cum însă lantanul, ca și lutețiul, se aseamănă foarte mult din punct de vedere chimic cu celelalte 13 elemente (Ce—Yb), ele au fost considerate de asemenea ca făcînd parte din această serie de elemente. De aceea se recomandă numele de „*seria lantanului*" pentru elementele 57—71 (La—Lu inclusiv) și numele de „*lantanide*" (sau „*lantanone*") pentru elementele 58—71 (Ce—Lu inclusiv).

Mai persistă și denumirea de „*pămînturi rare*" dată acestor elemente, denumire improprie ținînd seamă că aceste elemente nu sînt „pămînturi", ci metale, și nici nu sînt atît de „rare". Tot pămînt rar mai este considerat

Caracteristicile elementelor

Caracteristici	Lantan La	Ceriu Ce	Praseodim Pr	Neodim Nd	Prometiu Pm	Samariu Sm
Numărul atomic	57	58	59	60	61	62
Configurația electronică exterioară	$5d^14f^06s^2$	$4f^25d^06s^2$	$4f^35d^06s^2$	$4f^45d^06s^2$	$4f^55d^06s^2$	$4f^65d^06s^2$
Masa atomică	138,91	140,12	140,91	144,24	[147]	150,35
Densitatea (s), g/cm^3	6,17	6,67	6,77	7,00	7,0	7,54
Punctul de topire, °C	920	795	935	1 024	[1027]	1 072
Punctul de fierbere °C	3 470	3 468	3 127	3 027	—	1 900
Potențialul de ionizare, eV	5,61	6,91	5,76	6,31	—	5,6
Electronegativitatea (Pauling)	1,1	1,1	1,1	1,2	—	1,2
Raza de covalență, Å	1,69	1,65	1,65	1,64	—	1,66
Raza ionică (pt. X^{3+}), Å	1,15	1,11	1,09	1,08	1,06	1,04

şi ytriul, primul element din grupa a III-a secundară, a cărui chimie este foarte asemănătoare cu aceea a pămînturilor rare şi care în natură se găseşte împreună cu acestea. Şi scandiul, omologul lantanului, este de multe ori inclus printre pămînturile rare, deşi are proprietăţi chimice diferite de ale lantanului. De aceea se permite utilizarea denumirii de „*metale ale pămînturilor rare*" pentru scandiu, ytriu şi elementele 57—71.

Studierea împreună a lantanidelor ca o grupă aparte este condiţionată de structura electronică caracteristică a atomilor lor. Spre deosebire de celelalte elemente de tranziţie, la atomii lantanidelor electronul distinctiv se aşază în stratul antepenultim, şi anume ocupă orbitali $4f$, stratul electronic exterior avînd doi electroni $6s$. Atomii unor lantanide (şi anume de gadoliniu, Gd, şi luteţiu, Lu) conţin, ca şi atomul de lantan, un electron $5d$ (fig. 214 şi tabela 55).

Toate lantanidele formează ioni M^{3+} (ca şi scandiul şi ytriul); unele din ele pot forma şi ioni M^{2+} şi M^{4+}. Luteţiul şi gadoliniul formează numai ioni M^{3+}, îndepărtarea a trei electroni ducînd la configuraţie de gaz rar (v. tabela 56). Majoritatea ionilor bi- şi tetrapozitivi sînt formaţi de acele elemente care cedînd doi, respectiv patru electroni ating configuraţii f^0, f^7 şi f^{14} (nivele neocupate, semiocupate sau ocupate în întregime). Astfel, ceriul şi terbiul dobîndesc configuraţiile f^0 şi f^7 trecînd în stări de oxidare +4; europiul şi yterbiul au configuraţii f^7 şi f^{14} în stări de oxidare +2.

Existenţa cîtorva configuraţii care nu pot fi explicate în lumina celor arătate dovedeşte însă că tendinţa de a trece în configuraţii f^0, f^7, f^{14}, stări de stabilitate electronică, este numai unul dintre factorii în determinarea stabilităţii stărilor de oxidare şi că există şi alţi factori (termodinamici şi cinetici) determinanţi.

Tabela 55

din grupa lantanidelor

Europiu Eu	Gadoliniu Gd	Terbiu Tb	Disprosiu Dy	Holmiu Ho	Erbiu Er	Tuliu Tm	Yterbiu Yb	Luteţiu Lu
63	64	65	66	67	68	69	70	71
$4f^7 5d^0 6s^2$	$4f^7 5d^1 6s^2$	$4f^9 5d^0 6s^2$	$4f^{10} 5d^0 6s^2$	$4f^{11} 5d^0 6s^2$	$4f^{12} 5d^0 6s^2$	$4f^{13} 5d^0 6s^2$	$4f^{14} 5d^0 6s^2$	$4f^{14} 5d^1 6s^2$
151,96	157,25	158,924	162,50	164,93	167,26	168,93	173,04	174,97
5,26	7,89	8,27	8,54	8,80	9,05	9,33	3,98	9,84
826	1 312	1 356	1 407	1 461	1 497	1 547	824	1 652
1 439	3 000	2 800	2 600	2 600	2 900	1 727	1 427	3 327
5,67	6,16	6,74	6,82	—	—	—	6,2	5,0
—	1,1	1,2	—	1,2	1,2	1,2	1,1	1,2
1,85	1,61	1,59	1,59	1,58	1,57	1,56	1,70	1,56
1,12 (Eu^{2+})	1,02	1,00	0,99	0,97	0,96	0,95	0,94	0,93

Strîns legate de configurația electronică a atomilor sînt proprietățile magnetice și optice ale lantanidelor. Ele sînt diferite de cele ale elementelor de tranziție din grupele secundare. Aceste diferențe își găsesc explicația

Structurile electronice exterioare ale

Element	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm
Atom	$5d6s^2$	$4f^26s^2$	$4f^36s^2$	$4f^46s^2$	$4f^56s^2$	$4f^66s^2$
M^{2+}	—	—	—	$4f^4$	—	$4f^6$
M^{3+}	[Xe]	$4f$	$4f^2$	$4f^3$	$4f^4$	$4f^5$
M^{4+}	—	[Xe]	$4f$	$4f^2$	—	—

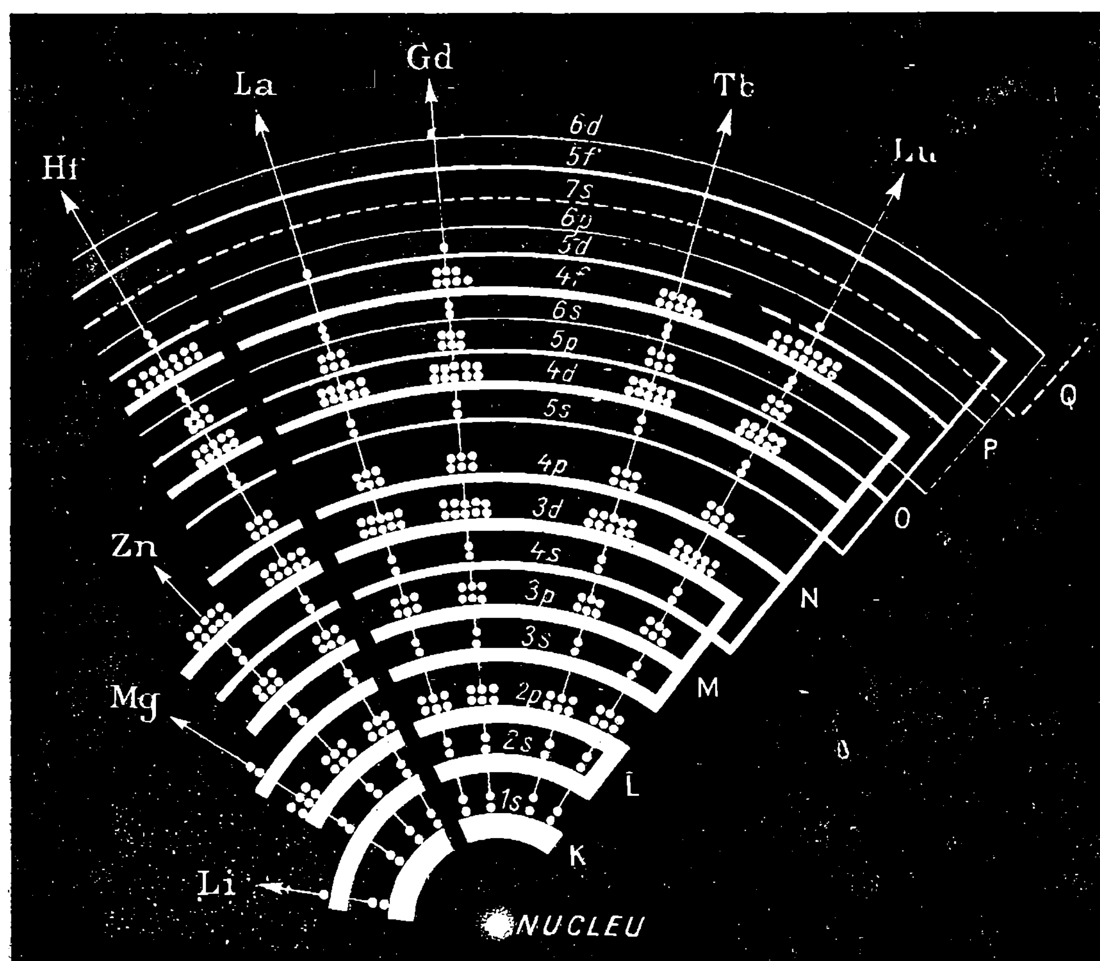


Fig. 214. Nivelele de energie la unele lantanide în comparație cu alte elemente.

în așezarea electronilor de care depind aceste proprietăți, în orbitalii $4f$, care sînt oarecum ecranați de la interacțiunile cu forțe exterioare.

Cu excepția lantanului (III) și lutețiului (III), care sînt diamagnetici, toți ioni tripozitivi de lantanide sînt puternic paramagnetici. Diamagnetici sînt și ionii Ce^{4+} și Yb^{2+}, pe cînd Tb^{4+} și Eu^{2+} sînt puternic paramagnetici (ca și Gd^{3+}).

Tabela 56

atomilor și ionilor lantanidelor

Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
$4f^76s^2$	$4f^75d6s^2$	$4f^96s^2$	$4f^{10}6s^2$	$4f^{11}6s^2$	$4f^{12}6s^2$	$4f^{13}6s^2$	$4f^{14}6s^2$	$4f^{14}5d6s^2$
$4f^7$	—	—	—	—	—	$4f^{13}$	$4f^{14}$	—
$4f^6$	$4f^7$	$4f^8$	$4f^9$	$4f^{10}$	$4f^{11}$	$4f^{12}$	$4f^{13}$	$4f^{14}$
—	—	$4f^7$	$4f^8$	—	—	—	—	—

Momentele magnetice pot fi stabilite fie din susceptibilitățile magnetice ale ionilor fie calculate după numărul de electroni necuplați din ioni, ținînd seamă că momentul magnetic total este rezultanta momentelor orbitale și momentelor de spin ale electronilor necuplați din învelișul electronic al ionului respectiv. De aceea, de exemplu, susceptibilitatea paramagnetică a Pr^{3+} coincide cu aceea a Ce^{3+}.

Majoritatea ionilor tripozitivi de lantanide sînt colorați atît în c ( ) ; cristalini, cît și în soluțiile apoase ale sărurilor lor ; sînt incolori La^{3+}, Ce^{3+}, Gd^{3+}, Yb^{3+} și Lu^{3+}. Culoarea este o manifestare a absorbției de lumină și poate fi descrisă prin spectre de absorbție. Lantanul și lutețiul nu au benzi de absorbție în nici o regiune a spectrului. Spectrele de absorbție ale celorlalți ioni M^{3+} de lantanide sînt caracterizate, în cazul ionilor colorați, prin benzi de absorbție în vizibil (de ex. Pr^{3+}, Nd^{3+}, Pm^{3+}), iar în cazul ionilor incolori, prin benzi de absorbție în ultraviolet (Gd^{3+}) sau infraroșu (Yb^{3+}).

Benzile de absorbție ale ionilor M^{3+} de lantanide sînt atribuite virtual unor tranziții electronice în nivelul $4f$ incomplet (denumite tranziții $f-f$).

Contracția lantanidelor constă într-o descreștere semnificativă și continuă a dimensiunilor atomilor și ionilor pe măsură ce crește numărul atomic. Deci, dintre lantanide, lantanul are raza cea mai mare, iar lutețiul, raza cea mai mică.

Cauza contracției lantanidelor este aceeași ca la contracția, mai puțin accentuată, întîlnită la elementele de tranziție din grupele secundare, și anume ecranarea imperfectă a unui electron de către ceilalți electroni din același nivel. În seria lantanidelor, sarcina nucleară și numărul de electroni $4f$ crește uniform de la un element la următorul. Ecranarea unui electron $4f$ de alți electroni nefiind perfectă, la fiecare creștere a numărului atomic atracția efectivă a sarcinii nucleare asupra fiecărui electron $4f$ se intensifică, ceea ce duce la o micșorare a dimensiunii întregului nivel f^n. Acumularea acestor contracții succesive formează contracția totală a lantanidelor.

Trebuie menţionat că, deşi continuă, contracţia lantanidelor nu este uniformă. De exemplu ea este mai mare cînd se trece de la lantan la ceriu. De aceea, cînd sînt consecinţe ale dimensiunii ionice, unele proprietăţi ale lantanidelor manifestă abateri de la regularitate.

Răspîndire în natură. Deşi numite şi metale ale pămînturilor rare, lantanidele nu pot fi considerate elemente rare. Astfel, tuliul, care este cel mai puţin abundent dintre lantanide în litosferă, este practic la fel de comun ca şi Bi şi mai abundent decît As, Cd sau Hg, elemente care nu sînt considerate rare.

Dintre ţările care au zăcăminte de pămînturi rare se citează Norvegia, Suedia, U.R.S.S. India, S.U.A.

Cel mai important mineral al lantanidelor este *monazitul*, care se prezintă ca un nisip greu, de culoare închisă. El este în principiu un amestec de ortofosfaţi de lantanide, în special de La, Ce, Pr şi Nd, care conţine cantităţi mari de toriu. Cu toate că, de obicei, în minerale sînt prezente mai mult sau mai puţin toate pămînturile rare, există minerale în care predomină o grupă din aceste elemente. De exemplu, *gadolinitul* (sau *yterbitul*) conţine predominant lantanidele din grupa ytriului, iar *ceritul* conţine predominant lantanidele din grupa ceriului.

Preparare. În industrie, materia primă pentru obţinerea lantanidelor o reprezintă nisipul monazitic. Iniţial el a fost prelucrat în scopul obţinerii toriului, lantanidele fiind produse secundare. Astăzi, ca urmare a cerinţelor industriei, lantanidele au devenit produsul principal al prelucrării monazitului. Uneori, prelucrarea monazitului nu merge însă pînă la obţinerea lantanidelor pure, ci numai pînă la obţinerea unor amestecuri de compuşi ai lor, care sînt folosite ca atare.

Monazitul conţine 10—12% toriu (probabil ca silicat), împreună cu mici cantităţi de zirconiu (ca silicat), fier şi titan (ca ilmenit). În scopul îndepărtării acestora, minereurile monazitice sînt tratate întîi cu acid sulfuric concentrat la cald şi apoi cu apă rece; rezultă un amestec de sulfaţi care se poate separa de partea insolubilă (silice, zirconiu etc.). Toriul se îndepărtează prin precipitare, sub formă de pirofosfat. Lantanidele tripozitive rămase sînt tratate apoi fie cu acid oxalic (cînd precipită ca oxalaţi) fie cu sulfat de sodiu (cînd rezultă sulfaţi dubli de sodiu şi de lantanide din grupa ceriului, care sînt insolubili în soluţia de sulfat de sodiu, şi sulfaţi dubli de sodiu şi de lantanide din grupa ytriului, care sînt solubili).

Separarea acestor săruri duble ale lantanidelor este o problemă foarte complicată, deoarece sînt izomorfe şi se separă foarte greu. Dintre metodele de separare cunoscute, cea mai folosită astăzi este tratarea cu schimbători de ioni.

În ultimii ani toate lantanidele au fost obţinute în stare de înaltă puritate prin reducerea cu calciu la temperaturi ridicate a triclorurilor sau a trifluorurilor lor.

Proprietăţi. Lantanidele sînt metale albe cu luciu argintiu, cu puncte de topire între 826°C (europiu) şi 1 547°C (tuliu).

Lantanidele sînt elemente puternic electropozitive; după potenţialul de ionizare, ele se situează după metalele alcalino-pămîntoase.

La aer se oxidează încet; ard însă în oxigen şi descompun apa la rece cu eliberare de hidrogen. Cu hidrogenul se combină la 250°C formînd hidruri $M^{I}H_2$ şi $M^{III}H_3$ stabile, asemănătoare cu cele ale metalelor alcalino-pămîntoase. Cu azotul formează nitruri. De asemenea se combină cu C, Si, P, S, halogeni şi alte nemetale la temperaturi ridicate.

Toate lantanidele formează oxizi $M_2^{I}O_3$ care se aseamănă cu oxizii elementelor din grupa a II-a principală. Ei absorb CO_2 şi H_2O din aer, formînd carbonaţi, respectiv hidroxizi.

Hidroxizii lantanidelor, $M^{III}(OH)_3$, sînt compuşi definiţi cu structură hexagonală şi nu oxizi hidrataţi. Ei sînt greu solubili. Se obţin sub formă de precipitate gelatinoase la tratarea unor soluţii apoase de săruri de lantanide cu amoniac sau hidroxizi alcalini. Au caracter bazic; bazicitatea lor descreşte cu creşterea numărului atomic, ceea ce se explică prin descreşterea razei ionice (contracţia lantanidelor).

Halogenurile lantanidelor se prepară de obicei prin calcinarea oxizilor cu o halogenură de amoniu. Fluorurile sînt deosebit de insolubile; clorurile sînt solubile în apă, din care pot fi cristalizate sub formă de hidraţi. Întrucît nu pot fi trecute în stare anhidră prin încălzirea hidraţilor, din cauza eliminării HCl la încălzire, clorurile anhidre se prepară prin încălzirea oxizilor cu NH_4Cl la circa 300°C.

Se cunosc şi numeroase săruri ale oxoacizilor cu lantanidele, ca de exemplu sulfaţi, percloraţi, azotaţi, bromaţi.

Lantanidele formează şi săruri duble, din care mai importante sînt: azotaţii dubli şi sulfaţii dubli, ca de exemplu $2M(NO_3)_3 \cdot 3Mg(NO_3)_2 \cdot 24H_2O$; $M(NO_3)_3 \cdot 2NH_4NO_3 \cdot 4H_2O$ sau $M_2(SO_4)_3 \cdot 3Na_2SO_4 \cdot 12H_2O$.

După solubilităţi, sulfaţii dubli se pot împărţi în două grupe: *grupa ceriului* (La-Eu), care cuprinde sulfaţi puţin solubili în Na_2SO_4, şi *grupa ytriului* (Gd-Lu), care cuprinde sulfaţi cu solubilitate apreciabilă în Na_2SO_4. Această proprietate a permis separarea întregii serii de lantanide în două grupe mai mici.

Lantanidele formează şi combinaţii complexe.

Întrebuinţări. Aliajul de ceriu, lantan şi fier („*metalul mixt*") avînd proprietăţi piroforice este folosit la prepararea pietrelor de brichete (prin frecare sau lovire se desprind bucăţele de metal mixt, care în aer se aprind de la sine cu dezvoltare de lumină şi căldură). El mai este întrebuinţat ca adaos în aliaje uşoare.

În timpul ultimului război mondial s-au folosit pentru fabricarea motoarelor de aviaţie aliaje de magneziu cu ceriu, acestea fiind uşoare şi rezistente la temperaturi ridicate.

Oxidul de ceriu împreună cu oxidul de toriu se foloseşte la fabricarea sitelor care devin incandescente în lămpile tip Auer (cu vapori de petrol). De asemenea se foloseşte oxid de ceriu, în adaos de 2—4%, în compoziţia sticlelor care absorb razele ultraviolete.

Combinaţii de ceriu, neodim şi praseodim folosesc la colorarea unor sticle speciale colorate, datorită absorbţiei selective a unor lungimi de undă

a luminii, la colorarea emailurilor şi porţelanurilor, cum şi la fabricarea sintetică a pietrelor preţioase. Fluorurile lantanidelor sînt utilizate pentru electrozii lămpilor cu arc electric, cărora le conferă lumina albă intensă (necesară proiecţiilor cinematografice). Oxalaţii lantanidelor se folosesc în scopuri farmaceutice.

Pentru ecranele de televiziune se folosesc „fosfori" combinaţi cu lantanide (în special europiu).

Foarte recent s-au introdus catalizatori cu lantanide pentru cracarea produselor petroliere. De asemenea, unele lantanide (în special neodimul) au început să fie întrebuinţate pentru pregătirea specială a sticlelor pentru „lasere".

42

ACTINIDE

Se înţeleg prin „actinide“ acele elemente de tranziţie ai căror atomi au orbitalii 5*f* parţial ocupaţi cu electroni, practic, elementele 90 (Th) — 103 (Lr), iar prin „seria actiniului“ elementele 89 (Ac)—103 (Lr)[1].

Structura electronică a atomilor acestor elemente în stare gazoasă manifestă oarecare neregularităţi în privinţa ocupării orbitalilor cu electroni. Astfel, deşi formal se consideră că ocuparea orbitalilor 5*f* începe de la toriu ($Z = 90$) şi se continuă succesiv pînă la lawrenciu ($Z = 103$), s-a stabilit că atomul de toriu nu are electroni 5*f* (el are însă doi electroni 6*d*). La protactiniu, existenţa electronilor 5*f* nu este stabilită cu absolută precizie la toţi izotopii lui. Atomul de uraniu conţine însă 3 electroni 5*f*, iar la atomii elementelor următoare (elementele transuranice) ocuparea cu electroni a orbitalilor 5*f* este cea prevăzută.

Deoarece la atomii lor are loc ocuparea cu electroni a orbitalilor 5*f* actinidele au strînsă similitudine cu lantanidele, actiniul, asemănător lantanului, ocupînd poziţia de prototip pentru seria actinidelor. Totuşi, deşi există importante asemănări între actinide şi lantanide, între cele două serii de elemente există şi deosebiri sensibile. Aceste diferenţieri se datoresc faptului că, în comparaţie cu electronii 4*f*, electronii 5*f* au energii de legătură în atom relativ mai mici şi la ei ecranarea efectivă de către electronii înconjurători este mai redusă.

Într-adevăr, la elementele precedente lantanidelor, orbitalii 4*f* au energii relativ mari şi se extind spaţial în afara nivelelor 6*s* şi 5*d*, din care cauză nu sînt ocupaţi cu electroni. În dreptul ceriului şi celorlalte lantanide însă, nivelul de energie a orbitalilor 4*f* scade, astfel încît la aceste elemente, orbitalii 4*f* se găsesc în interiorul învelişului de electroni ai atomilor. Ca orbitali interiori (interni), orbitalii 4*f* nu sînt accesibili pentru a participa la formarea legăturilor; de aceea, lantanidele nu formează compuşi covalenţi sau compleeşi în care participă orbitali 4*f*.

---

[1]) Prin urmare, elementul 104 nu face parte din seria actiniului; el este un element de tranziţie care ar trebui să aibă proprietăţi similare hafniului.

Şi la orbitalii $5f$ se observă o transformare similară din orbitali exteriori în orbitali interiori. Însă, spre deosebire de lantanide, la care micşorarea energiei orbitalilor $4f$ se produce accentuat, la actinide micşorarea energiei orbitalilor $5f$ nu se produce atît de brusc şi nici punctul de transformare nu este similar.

La lantanide, începînd cu ceriul, atomii conţin electroni în orbitali $4f$. La actinide însă, la toriu, orbitalul $6d$ este mai stabil decît orbitalul $5f$ din care cauză electronul distinctiv se localizează în orbitalul $6d$, şi nu în orbitalul $5f$, al atomului. La protactiniu, mai există dubiu dacă la toţi izotopii sînt prezenţi electroni $5f$ în atomi. De la uraniu însă, sînt prezenţi electroni $5f$ în atomi.

Orbitalii $5f$ au o extindere spaţială mai mare faţă de orbitalii $6s$ şi $6p$ decît o au orbitalii $4f$ faţă de orbitalii $5s$ şi $5p$, ceea ce poate cauza o participare, deşi în mică măsură, a orbitalilor $5f$ la formarea legăturilor între un element din seria actiniului cu atomul unui alt element. De exemplu, în UF_3 există o mică întrepătrundere a orbitalilor $5f$ ai uraniului cu orbitali ai fluorului. (Aceasta reprezintă o contribuţie covalentă la legătura ionică.)

La unele actinide, în special la U, Nb, Pu, Am, energiile orbitalilor $5f$, $6d$, $7s$ şi $7p$ sînt comparabile, din care cauză oricare din aceşti orbitali pot fi implicaţi în formarea de legături chimice. Aceasta se traduce prin capacitatea unor actinide de a forma complecşi. Tot ca urmare a diferenţelor foarte mici între nivelele $5f$ şi $6d$ se produc de multe ori tranziţii de electroni între aceste două nivele, ceea ce explică numărul mare de stări de oxidare observate la unele actinide (tabela 57), cum şi imposibilitatea de a preciza

Tabela 57

Stările de oxidare ale actinidelor

Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	Lr
+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3
	+4	+4	+4	+4	+4	+4	+4	+4					
		+5	+5	+5	+5	+5							
			+6	+6	+6	+6							

de multe ori care orbitali sînt implicaţi în formarea legăturilor sau dacă legătura este covalentă sau ionică.

Stările de oxidare obişnuite ale actinidelor sînt +3 ca şi la lantanide, cu care se aseamănă în comportare. Primele elemente din seria actinidelor pot manifesta şi stări de oxidare superioare, implicînd la formarea legăturilor, în afara electronilor $7s^2$ şi $6d^1$, şi un electron din nivelul $5f$.

Astfel, toriul manifestă ca stare de oxidare privelegiată $+4$[1], asemănîndu-se prin aceasta cu hafniul, după cum protactiniul manifestă starea de oxidare favorizată $+5$, asemănîndu-se prin aceasta cu tantalul, iar uraniul, starea de oxidare privilegiată $+6$, ca şi wolframul. (Din cauza unor asemenea similitudini, toriul, protactiniul şi uraniul au fost considerate pînă recent ca făcînd parte din grupele IV, V şi VI secundare.) Uraniul, neptuniul, plutoniul şi americiul formează o grupă de actinide la care stabilitatea stărilor superioare de oxidare $(+6)$ scade, la americiu starea de oxidare mai stabilă fiind $+3$.

Toate actinidele formează cationi, în special de tipul M^{3+}, M^{4+}, MO_2^+ şi MO_2^{2+}, corespunzător stărilor de oxidare $+3 \ldots +6$, mulţi compuşi ai aceluiaşi tip de cationi fiind izomorfi. De multe ori, în soluţii pot coexista mai multe specii cationice ale aceluiaşi element. Astfel la Pu, toate cele patru stări de oxidare pot coexista în cantităţi apreciabile într-o soluţie.

Ca şi în cazul lantanidelor, şi la atomii actinidelor se constată o micşorare a razei ionice pe măsura creşterii numărului atomic al elementului, adică *contracţia actinidelor*. Astfel, pe cînd la actiniu raza ionului Ac^{3+} este 1,11 Å, la americiu, raza ionului Am^{3+} este 0,99 Å. Ca urmare, proprietăţile chimice ale lantanidelor şi actinidelor în stările de oxidare M^{3+} şi M^{4+} sînt asemănătoare, ca şi unele proprietăţi fizice care depind de raza ionică.

Spectrele de absorbţie ale ionilor actinidelor sînt alcătuite, similar celor ale ionilor lantanidelor, din benzi înguste în regiunile vizibil, ultravioletul apropiat şi infraroşul apropiat. Aceste benzi, datorite tranziţiilor electronice în nivelele $5f^n$, sînt în general de zece ori mai intense decît benzile lantanidelor.

Proprietăţile magnetice ale ionilor actinidelor sînt mult mai greu de interpretat decît cele ale ionilor lantanidelor.

Toate actinidele sînt radioactive.

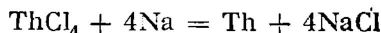
În tabela 58 sînt indicate cîteva caracteristici ale actinidelor.

TORIUL, Th

Toriul se găseşte în natură în minerale ale pămînturilor rare, în special în *monazit*. *Torianitul*, ThO_2, conţine în amestec izomorf, bioxid de uraniu, UO_2. Mai rar se întîlneşte silicatul de toriu, *toritul*, $ThSiO_4$.

Însemnate zăcăminte de toriu se găsesc în Brazilia şi India.

Extragerea toriului din monazit este complicată. Pentru obţinerea toriului se reduce tetraclorura de toriu cu calciu, magneziu sau sodiu metalic:



$$ThCl_4 + 4Na = Th + 4NaCl$$

Metalul astfel preparat nu este însă pur. Obţinerea toriului de înaltă puritate se realizează prin descompunerea termică a vaporilor de iodură de toriu pe un filament incandescent.

---

[1]) Prin cedarea a patru electroni (doi electroni $6d$ şi doi electroni $7s$) ionul Th^{4+} are configuraţia de gaz rar, ca şi ionul Ac^{3+}, prin aceasta prezentînd analogie cu ionul Ce^{4+}.

Caracteristicile elementelor

Caracteristici	Actiniu Ac	Toriu Th	Protactiniu Pa	Uraniu U	Neptuniu Np	Plutoniu Pu
Numărul atomic	89	90	91	92	93	94
Configurația electronică exterioară	$6d^1 7s^2$	$6d^2 7s^2$	$5f^2 6d^1 7s^2$	$5f^3 6d^1 7s^2$	$5f^6 6d^0 7s^2$	$5f^6 6d^0 7s^2$
Masa atomică	[227]	232,03	[231]	238,03	[237]	[242]
Densitatea (s), g/cm³		7,14	15,4	19,07	19,05	
Punctul de topire, °C	1 050	1 750	1 230	1 132	637	640
Punctul de fierbere, °C		3 850		3 818		3 235
Electronegativitatea (Pauling)		1,3	1,5	1,7	1,3	
Raza de covalență, Å		1,65		1,42		
Raza ionică (pt. X^{3+}) Å,	1,18	1,14	1,12	1,11	1,09	1,07

Toriul în stare compactă se aseamănă cu platina. Este un metal greu, moale și ductil. În stare fin divizată este piroforic în aer; la 250°C arde în curent de oxigen, formînd bioxidul de toriu, ThO_2. La temperaturi ridicate (peste 500°C) se combină cu halogenii, sulful și azotul.

Este numai în mică măsură atacat de acizii fluorhidric, azotic și sulfuric diluați, cum și de acizii clorhidric și fosforic concentrați; acidul azotic îl pasivizează.

Toriul este capul unei serii radioactive care se termină cu izotopul ^{208}Pb. Perioada lui de înjumătățire este mai lungă decît a uraniului; prin dezintegrare emite radiații α.

Ca metal, toriul are puține utilizări tehnice. Perspective prezintă folosirea lui în reactoarele nucleare, în vederea obținerii izotopului ^{233}U, care nu apare în natură.

COMBINAȚIILE TORIULUI

În combinațiile sale, toriul are aproape totdeauna numărul de oxidare +4; aceste combinații sînt incolore. Sărurile de toriu hidrolizează la cald; cu săruri de metale mai puternic electropozitive formează săruri duble.

Ca materie primă pentru obținerea combinațiilor de toriu folosește monazitul.

Oxidul de toriu (IV) sau *bioxidul de toriu*, ThO_2, rezultă prin calcinarea hidroxidului de toriu sau a unor săruri ale oxoacizilor volatili, în special a azotatului de toriu. Este o pulbere albă, cu densitate mare (9,87). Bioxidul de toriu este un oxid exclusiv bazic.

În stare pură, la calcinare, nu emite lumină vie; dobîndește însă această proprietate dacă conține un mic adaos (1%) de pămînt rar, de exemplu de oxid de ceriu. Pe aceasta se bazează folosirea bioxidului de toriu pentru

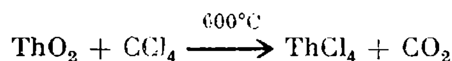
Tabela 58

din grupa actinidelor

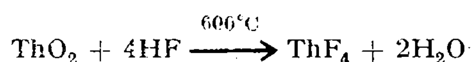
Americiu Am	Curiu Cm	Berkeliu Bk	Californiu Cf	Einsteiniu Es	Fermiu Fm	Mendeleviu Md	Nobeliu No	Lawrenciu Lr
95	96	97	98	99	100	101	102	103
$5f^7 6d^0 7s^2$	$5f^7 6d^1 7s^2$	$5f^7 6d^2 7s^2$	$5f^9 6d^1 7s^2$	$5f^{11} 6d^0 7s^2$	$5f^{12} 6d^0 7s^2$	$5f^{13} 6d^0 7s^2$	$5f^{14} 6d^0 7s^2$	$5f^{14} 6d^1 7s^2$
[243]	[247]	[247]	[251]	[254]	[253]	[256] *	[254]	[257]
11,7								
1.06								

sitele lămpilor incandescente și ca adaos în filamente electrice de wolfram, cărora le prelungește durata de existență.

Halogenurile toriului (IV) anhidre se prepară pe cale uscată după reacții de tipul :



$$ThO_2 + CCl_4 \xrightarrow{600°C} ThCl_4 + CO_2$$



$$ThO_2 + 4HF \xrightarrow{600°C} ThF_4 + 2H_2O$$

Sînt substanțe solide, cristaline și incolore. Cu excepția ThF_4, sînt solubile în acizi și parțial hidrolizate de apă.

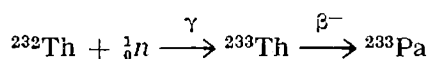
Sărurile toriului (IV) cu oxoacizi minerali tari, ca de exemplu azotatul de toriu, $Th(NO_3)_4$, sau sulfatul de toriu, $Th(SO_4)_2$, cristalizează cu cantități variabile de apă de cristalizare. Ele sînt solubile în apă. Din soluțiile apoase ale sărurilor solubile de Th^{4+} se pot separa, prin tratare cu reactivii respectivi, precipitate insolubile de hidroxid, fluorură, iodat, fosfat sau oxalat de toriu.

PROTACTINIUL, Pa

Protactiniul, sub formă de izotopul ^{231}Pa, este unul dintre elementele radioactive mai răspîndite în natură. El face parte din seria radioactivă a actiniului, și anume derivă din izotopul ^{235}U care se găsește în mică proporție în uraniul natural. Concentrația Pa în uraniu este de 1 : 10^7. Are un timp de înjumătățire de $3,4 \cdot 10^4$ ani. Extragerea lui pe cale chimică este foarte laborioasă și anevoioasă.

Protactiniul se mai poate obține și prin descompunerea termică a pentahalogenurii sale pe filament incandescent, sub vid înaintat.

Pe cale artificială a fost obținut un izotop al protactiniului, ^{233}Pa, prin bombardarea cu neutroni a toriului în reactorul nuclear :



$$^{232}Th + ^1_0n \xrightarrow{\gamma} {}^{233}Th \xrightarrow{\beta^-} {}^{233}Pa$$

Acest izotop se deosebeşte de protactiniul natural prin faptul că emite radiaţii β^- şi nu radiaţii α.

Protactiniul este un metal alb-cenuşiu, care nu se oxidează la aer. Dintre combinaţiile lui, cele mai stabile sînt cele în care elementul are numărul de oxidare cinci.

Se cunosc numai un număr redus de combinaţii ale protactiniului. *Pentoxidul de protactiniu*, Pa_2O_5, obţinut prin calcinarea altor compuşi în aer, este o substanţă solidă, de culoare albă ; prin reducere cu hidrogen la 1 550°C trece în bioxid de protactiniu, PaO_2, care este de culoare neagră.

Dintre halogenuri se cunosc două fluoruri, PaF_4 şi PaF_5, şi tetraclorura, $PaCl_4$.

Chimia protactiniului (V) în soluţie se aseamănă oarecum cu aceea a niobiului şi tantalului. În condiţii obişnuite nu se cunosc cationi simpli Pa^{5+} în soluţii diluate. Se cunosc însă unii anioni complecşi ai protactiniului, de exemplu cu ioni de clorură $[PaOCl_6]^{3-}$, sau de azotat $[PaO_2(NO_3)_4]^{3-}$. Nu este însă bine stabilit dacă ionul *protactinil* este PaO_2^+, ca şi ionii altor actinide, sau PaO^{3+}, ca şi ionul niobil.

URANIUL, U

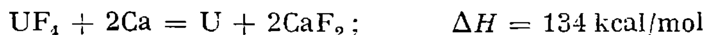
Principalele minereuri care conţin uraniul sînt *pechblenda*, care are un conţinut de 40—90% U_3O_8 (restul fiind oxizi de alte metale : fier, toriu, radiu, lantanide etc.) şi *carnotitul*, $K_2(UO_2)_2 \cdot (VO_4)_2 \cdot 3H_2O$, un vanadat de uranil şi potasiu. În toate minereurile sale, uraniul este însoţit de radiu (în proporţia cunoscută de 1 parte radiu pentru 3 000 000 părţi uraniu).

Zăcăminte bogate în pechblendă sînt la Joachimov în R.S.Cehoslovacă (care au fost folosite şi de soţii Curie), apoi în Katanga — Congo, Canada ; zăcăminte mai sărace se găsesc în Portugalia, Anglia, Norvegia, Suedia.

S-au descoperit şi în munţii ţării noaste zăcăminte de minerale de uraniu.

Extragerea uraniului din minereuri se efectuează după diferite metode, destul de laborioase.

Uraniul de mare puritate, cum este necesar pentru reactorul nuclear, se poate obţine prin reducerea tetrafluorurii de uraniu cu magneziu sau calciu metalic :



$$UF_4 + 2Ca = U + 2CaF_2; \qquad \Delta H = 134 \text{ kcal/mol}$$

sau prin reducerea oxizilor sau halogenurilor cu metale electropozitive.

Uraniul este un metal alb-argintiu, foarte greu ; nu este prea dur şi are calităţi slab paramagnetice. Prin încălzire devine casant şi apoi plastic.

Uraniul este reactiv la temperaturi ridicate. Prin încălzire în aer arde trecînd în oxidul de uraniu, U_3O_8. Se combină uşor cu halogenii şi,

la temperaturi mai ridicate, cu sulful, azotul etc; de asemenea se combină cu hidrogenul, formînd UH_3, şi cu multe metale.

Uraniul reacţionează cu apa formînd bioxid de uraniu, UO_2, şi hidrogen, acesta din urmă reacţionînd apoi cu metalul cu formare de hidrură de uraniu.

Cu acidul clorhidric şi acidul azotic, uraniul reacţionează repede; cu acidul sulfuric, acidul fosforic şi acidul fluorhidric reacţia este lentă. Uraniul nu este atacat de hidroxizi alcalini.

Caracteristic pentru uraniu sînt proprietăţile sale radioactive. După cum se ştie (v. „Radioactivitatea naturală"), uraniul are trei izotopi: ^{238}U (99,274%), ^{235}U(0,720%) şi ^{234}U(0,006%). Dintre aceştia, ^{238}U este capul seriei de dezintegrare a radiului, iar ^{235}U este capul seriei de dezintegrare a actiniului. Aşa se explică de ce în mineralele de uraniu se găsesc totdeauna şi produsele lui de dezintegrare radioactivă. Izotopul ^{235}U este de mare importanţă, deoarece el poate fi supus fisiunii nucleare cu neutroni. Izotopul ^{238}U poate fi supus unor reacţii cu captură de neutroni (în flux puternic de neutroni) cînd rezultă şi plutoniu, ^{239}Pu.

Ca metal, uraniul de înaltă puritate are deosebită importanţă, fiind utilizat drept combustibil în reactoare nucleare, cum şi pentru prepararea unor elemente transuranice. În amestec cu carbură de uraniu este un bun catalizator pentru sinteza amoniacului.

COMBINAŢIILE URANIULUI

Uraniul formează combinaţii în care manifestă toate numerele de oxidare de la +2 la +6. În soluţii apoase există numai combinaţii ale uraniului (IV) şi (VI), ultimele fiind mai stabile. Ionii U^{4+} manifestă tendinţa să treacă prin oxidare în ioni de *uranil*, $[UO_2]^{2+}$, în care uraniul are numărul de oxidare + 6.

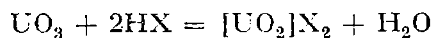
Combinaţiile corespunzătoare numerelor inferioare de oxidare ale uraniului sînt puţin stabile şi au caracter reducător.

În combinaţiile în care uraniul are numărul de oxidare +6, el are proprietăţi metalice pronunţate.

Oxizii de uraniu sînt variaţi, ţinînd seamă de multiplicitatea stărilor de oxidare ale uraniului. Mai importanţi sînt: bioxidul de uraniu şi trioxidul de uraniu.

Bioxidul de uraniu, UO_2, este de culoare brună-neagră şi este insolubil în apă şi hidroxizi alcalini. Cu acizii formează săruri de uraniu(IV), UX_4.

Trioxidul de uraniu, UO_3, este o pulbere portocalie, higroscopică, care se transformă încet, la aer, în $UO_3.2H_2O$; prin încălzire puternică la 700°C trece în U_3O_8. Trioxidul de uraniu are caracter amfoter. Cu acizi formează săruri de uranil, $[UO_2]X_2$:



$$UO_3 + 2HX = [UO_2]X_2 + H_2O$$

iar cu oxizi bazici formează uranați; toți uranații sînt insolubili în apă.

Octoxidul de triuraniu, U_3O_8, care poate fi considerat și ca oxid dublu de UO_3 și UO_2 (adică $UO_2 \cdot 2UO_3$), este cel mai stabil oxid al uraniului El se obține prin încălzire la aer a oxizilor de uraniu simpli sau prin calcinarea unor săruri de uraniu. Este o substanță cristalină de culoare verde-neagră care, încălzită la 600°C, trece în UO_2. Cu acizii dă un amestec de săruri de uraniu (IV) și de săruri de uranil.

Sărurile de uranil derivă de la radicalul $[UO_2]^{2+}$ și deci pot fi formulate în mod general $[UO_2]X_2$, în care X reprezintă un radical acid monovalent. Sînt substanțe cristaline, solubile în apă, de culoare galbenă cu fluorescență verzuie. Adăugarea de apă oxigenată la o soluție de sare de uranil dă un precipitat galben-deschis cu compoziția aproximativă $UO_4 \cdot 2H_2O$, denumit obișnuit *peroxid de uraniu*. Mai importanți sînt *azotatul de uranil*, $[UO_2](NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, și *acetatul de uranil*, $[UO_2](CH_3COO)_2 \cdot H_2O$, folosiți în chimia analitică.

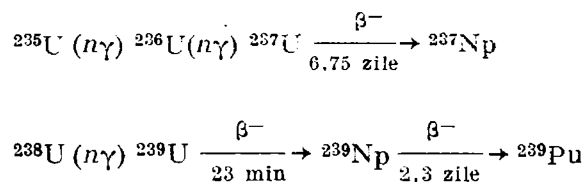
ELEMENTELE TRANSURANICE

Elementele transuranice (Np, Pu și Am) au fost obținute pe cale de sinteză. Chiar dacă neptuniul și plutoniul au fost identificate în natură, ca rezultat al unor reacții nucleare ale uraniului, cantitățile în care se găsesc sînt atît de mici încît extragerea elementelor din minereurile de uraniu nu poate fi luată în considerare.

Toate elementele transuranice sînt nestabile; nu există nici un izotop al acestor elemente care să nu se dezintegreze radioactiv.

NEPTUNIUL, Np, PLUTONIUL, Pu, și AMERICIUL, Am

Deși se cunosc mai mulți izotopi ai acestor elemente, cei mai importanți izotopi cu viață lungă obținuți în cantități macroscopice sînt: ^{237}Np (timp de înjumătățire $2{,}20 \cdot 10^6$ ani), ^{239}Pu (timp de înjumătățire 24 360 ani) și ^{241}Am (timp de înjumătățire 458 ani). Atît ^{237}Np cît și ^{239}Pu se obțin în reactoare nucleare, din uraniu, prin bombardarea cu neutroni lenți:

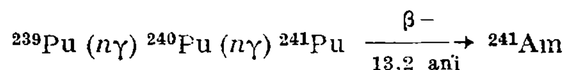


$$^{235}U\ (n\gamma)\ ^{236}U(n\gamma)\ ^{237}U \xrightarrow[6{,}75\ \text{zile}]{\beta^-} {}^{237}Np$$

$$^{238}U\ (n\gamma)\ ^{239}U \xrightarrow[23\ \text{min}]{\beta^-} {}^{239}Np \xrightarrow[2{,}3\ \text{zile}]{\beta^-} {}^{239}Pu$$

De obicei însă, neptuniul rezultă în cantități atît de mici, încît nu este recuperat. Plutoniul este însă obținut în cantități de ordinul kilogramelor.

Americiul se produce prin iradiere puternică cu neutroni a plutoniului pur :



$$^{239}Pu\ (n\gamma)\ ^{240}Pu\ (n\gamma)\ ^{241}Pu \xrightarrow[13,2\ \text{ani}]{\beta-} {}^{241}Am$$

Extragerea acestor elemente ridică probleme cu privire la izolarea materiei prime ce trebuie supusă reacțiilor nucleare, cît și la îndepărtarea produselor de fisiune formate simultan în cantități comparabile cu cele ale elementelor înseși.

Există diferite metode pentru separarea Np, Pu și Am ; ele se bazează pe proceduri de schimb ionic (folosire de schimbători de ioni), pe reacții de precipitare, pe comportarea ionilor la extragerea cu dizolvanți organici, pe diferențele de stabilitate ale stărilor de oxidare etc.

În stare metalică, Np, Pu și Am sînt preparate, similar uraniului, prin reducerea cu Ca sau Ba a fluorurilor lor la circa 1 200°C.

Neptuniul, plutoniul și americiul sînt metale de culoare cenușie deschisă, cu puncte de topire relativ scăzute ; sînt foarte reactive. Formează diferiți oxizi, dintre care mai importanți sînt bioxizii, care se obțin prin încălzirea în aer a azotaților sau hidroxizilor. Bioxizii de Np, Pu și Am sînt izostructurali cu UO_2. Ei sînt colorați intens.

Halogenurile de Np, Pu și Am sînt de asemenea izostructurale și similare din punct de vedere chimic cu cele ale uraniului. Cele mai stabile derivă de la metalele în stările de oxidare +3.

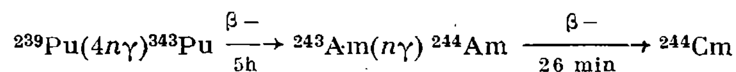
Se mai cunosc și alți compuși de Np, Pu și Am.

Ca și în cazul uraniului, compușii de Np, Pu și Am hidrolizează în soluție apoasă, tendință care crește cu creșterea sarcinii și descreșterea razei ionilor, adică în ordinea Am > Pu > Np > U și $M^{4+} > MO_2^{2+} > M^{3+} > < MO_2^{+}$.

În aceeași ordine ca și tendința de hidroliză se manifestă și tendința de a forma complecși.

ELEMENTELE TRANSAMERICIENE

Dintre actinidele care urmează americiului, numai curiul a fost obținut în cantități mai mari. Astfel, izotopul ^{244} Cm, care are timpul de înjumătățire 19 ani, poate fi obținut din plutoniu :



$$^{239}Pu(4n\gamma)^{343}Pu \xrightarrow[5h]{\beta-} {}^{243}Am(n\gamma)\ ^{244}Am \xrightarrow[26\ \text{min}]{\beta-} {}^{244}Cm$$

Chiar dacă în principiu ar putea fi izolați în cantități mai mari, berkeliul, Bk, californiul, Cf, einsteiniul, Es, etc. nu au fost obținuți decît în cantități foarte reduse, deoarece izotopii lor, chiar cu viață lungă, au un timp de înjumătățire foarte mic. Astfel, izotopul cu numărul de masă 256 al elementului 101, mendeleeviul (obținut prin bombardarea einsteiniului

cu particule α cu energie mare) are perioada de înjumătățire 30 min; izotopul cu numărul de masă 244 al elementului 102, nobeliul (obținut prin bombardarea izotopului ^{244}Cm cu ioni $^{13}C^{4+}$), are timpul de înjumătățire 10—12 min; izotopul elementului 103, lawrenciul (obținut prin bombardarea californiului cu nuclee de bor ^{10}B și ^{11}B) are timpul de înjumătățire 8s.

La curiu și la următoarele elemente transuranice, corespondența între actinide și lantanide devine deosebit de accentuată. Curiul, care are toți orbitalii $5f$ semiocupați cu electroni, are în seria actiniului poziția pe care o ocupă gadoliniul în seria lantanului. Astfel, ca și gadoliniul, curiul manifestă starea de oxidare +3, deși se cunosc și compuși de Cm(IV), ca de exemplu CmF_4, pe care gadoliniul nu îl formează. Reacțiile în soluție ale Cm^{3+} se aseamănă cu cele ale ionilor M^{3+} ai actinidelor și lantanidelor. Spectrul CmF_3 se aseamănă cu spectrul GdF_3. La berkeliu se cunoaște, în afară de starea de oxidare privilegiată, +3, și starea de oxidare +4, ca și la terbiu, analogul lui din seria lantanidelor. Începînd cu californiul, elementele transuranice manifestă însă numai starea de oxidare +3.

Și la denumirile actinidelor s-a căutat să se arate analogii cu lantanide. Astfel, americiul a fost denumit în onoarea Americii, după cum corespondentul lui din seria lantanului, europiul, a fost denumit astfel în onoarea Europei; după cum gadoliniul a fost denumit după cercetătorul care s-a ocupat cu studiul lantanidelor, J. Gadolin, în seria actiniului, elementul 96 a fost numit Curiu, în onoarea soților Curie; berkeliul, denumit după Berkeley, unde a fost obținut pentru prima dată (cu ajutorul ciclotronului, prin bombardarea americiului, respectiv a curiului, cu particule α) este omologul terbiului, numit după localitatea Ytterby din Suedia, unde au fost descoperite minereuri de lantanide.

Celelalte elemente transuranice au căpătat numele în onoarea unor mari oameni de știință: einsteiniu, după A. Einstein, fondatorul teoriei relativității; fermiu, după marele fizician și savant E. Fermi; mendeleeviu, după D. I. Mendeleev, creatorul sistemului periodic; nobeliu, după A. Nobel, ținînd seamă că în Institutul Nobel din Stockholm s-au efectuat încercările de obținere a elementului; lawrenciu, după E. G. Lawrance, inventatorul ciclotronului.

BIBLIOGRAFIE

Atanasiu, I., Facsko, G., Electrochimie — principii teoretice. Bucureşti, Editura tehnică, 1958.
Becker, H., Einführung in die Elektronentheorie organisch—chemischer Reaktionen. Berlin, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1961.
Beral, E., Zapan, M., Gazele nobile şi-au pierdut nobleţea. Bucureşti, Editura ştiinţifică, 1966.
Cotton, F. A., Wilkinson, G., Advanced Inorganic Chemistry. S.U.A., Interscience Publishers, 1964.
Emeléus, H. J., Anderson, J. S., Modern Aspects of Inorganic Chemistry. Princeton, D. Van Nostrand Co. Inc., 1962.
Erdey-Gruz, T., Schay, G., Chimie fizică teoretică (trad. din l. maghiară). Vol. I şi II, Bucureşti, Editura tehnică, 1957 — 1958.
Findlay, A., Introduction to Physical Chemistry. Ed. 3 Londra, Longmans, Green and Co., 1959.
Gallais, F., Chimie minérale théorique et expérimentale. Paris, Masson et Cie, 1957.
Gallais, F., Chimie minérale théorique et expérimentale. Vol. I., Paris, Masson et Cie, 1963.
Glasstone, S., Textbook of Physical Chemistry. Ed. 2, Londra, Macmillan & Co., 1955.
Glasstone, S., Lewis, D., Elements of Physical Chemistry. Londra, Macmillan & Co., 1961.
Gould, E. S., Inorganic Reactions and Structure. New York, Holt, Rinehart and Winston, 1959.
Grecu, I., Chimie anorganică. Bucureşti, Editura, didactică şi Pedagogică, 1964.
Haissinsky, M., La chimie nucléaire et ses applications. Paris, Masson et Cie., 1957.
Ianu, A., Cerbu, A., Dinescu, A., Barca, F., Calcule şi probleme în practica chimică. Bucureşti, Editura tehnică, 1964.
Lindner, H., Grundriss der Atom-und Kernphysik. Ed. 5, Leipzig, VEB Fachbuchverlag, 1963.
Ketelaar, J. A. A., Chemical Constitution. Princeton, Elsevier Publishing Co., 1960.
Kireev, V. A., Chimie fizică (trad. din l. rusă). Ed. 2, Bucureşti, Editura tehnică, 1962.
Machu, W., Chemie und chemische Technologie. Wien, Springer Verlag, 1949.
Mărculeţiu, V. T., Popescu, F. L., Strugaru, I., Probleme de chimie pentru concursul de admitere în învăţămîntul tehnic superior. Bucureşti, Editura didactică şi pedagogică, 1966.
Moeller, Th, Inorganic Chemistry. New York — Londra, John Wiley & Sons, Inc., 1961.
Moldovan, I., Popovici, N., Tehnologia îngrăşămintelor minerale. Vol. I, Bucureşti, Editura tehnică, 1962.
Moldovan, I., Chivu, Gh., Tehnologia îngrăşămintelor minerale. Vol. II, Bucureşti, Editura tehnică, 1964.
Näser, K. H., Physikalische Chemie, Ed. 8, Leipzig, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1966.
Näser, K. H., Physikalisch—chemische Rechenaufgaben. Leizig, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1965.
Neniţescu, C. D., Chimie generală. Ed. 2, Bucureşti, Editura tehnică, 1963.
Neniţescu, C. D., Chimie organică. Vol. I, Ed. 6, Bucureşti, Editura didactică şi pedagogică, 1966.
Pannetier, G., Chimie générale. Ed. 2, Paris, Masson & Cie., 1966.
Partington, J. R., General and Inorganic Chemistry. Ed. 3, Londra, Macmillan and Co., 1961

Pascal, P., Chimie générale. Paris, Masson & Cie., 1949.
Pascal, P., Nouveau traité de chimie minérale. Paris, Masson & Cie. 1956 — 1966.
Pauling, L., General Chemistry, Ed. 2, San Francisco, W. H. Freeman and Co., 1956.
Pauling, L., The Nature of the Chemical Bond. Ed. 3, New York—Londra, Cornell University Press, 1960.
Ralea, R., *Popa—Rang, A.*, Chimia și structura combinațiilor complexe, București, Editura didactică și pedagogică, 1965.
Remy, H., Lehrbuch der anorganischen Chemie. Vol. I și II, ed. 11, Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft, Geest & Portig *K. G.*, 1961.
Remy, H., Grundriss der anorganischen Chemie, Ed. 9, Leipzig, Akademische Verlagsgeseellschaft, Geest & Portig *K. G.*, 1960.
Ripan, R., *Ceteanu, I.*, Chimia metalelor. Vol. I, București, Editura didactică și pedagogică, 1967.
Rutkov, A. P., Chimie coloidală (trad. din l. rusă). București, Editura tehnică, 1960.
Sidgwick, N. V. The chemical elements and their compounds. Vol. I și II, Oxford, At the Clarendon Press, 1962.
Șceolkin, K. I., Fizica microcosmosului (trad. din l. rusă), București, Editura științifică, 1965.
Toma, I., *Constantinesu, A.*, *Iovi, A.*, Tehnologia acidului azotic. București, Editura didactică și pedagogică, 1965.
Wells, A., F., Structural Inorganic Chemistry. Oxford, At the Clarendon Press, 1962
Winnacker, K., *Küchler, L.*, Tehnologie chimică anorganică. Vol. I și II (trad. din l. germană) București, Editura tehnică, 1962.
* * * Probleme actuale de chimie. București, Editura didactică și pedagogică, 1964.
* * * Manualul inginerului chimist. Vol. I și II, București, Editura tehnică, 1951 și 1952.
* * * Industria României 1944 — 1964. București, Editura Academiei R.S.R., 1964.
* * * Revista de chimie 1960 — 1967.
* * * International Encyclopedia of Chemical Science, Princeton, D. Van Norstrand Co., Inc., 1964.

INDEX ALFABETIC

A

B

C

D

E

F

G

H

I

M

N

R

S

Ş

T

X

Y

Z

Redactor responsabil: JEAN BRĂDESCU
Tehnoredactor: THEODOR IVAN
Coperta: ȘTFAN PĂRĂU

Dat la cules 18.07 1967 Bun de tipar 25.03 1968 Apărut 1968 Tiraj 9000+125 Legate Hîrtie pentru tipar înalt tip B de 63 g/m², 700×1000/16 Coli editoriale 54,71 Coli de tipar 49,50. A 12138/1967 C.Z. pentru bibliotecile mari 546 C.Z. pentru bibliotecile mici 546

Întreprinderea poligrafică „Informația" București, str. Brezoianu nr. 23–25 Republica Socialistă România. C-da 296

CONFIGURAŢIA ELECTRONICĂ A ATOMILOR ELEMENTELOR

Simbol	Z	Numărul şi distribuţia electronilor																		
		1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	6f	7s
H	1	1																		
He	2	2																		
Li	3	2	1																	
Be	4	2	2																	
B	5	2	2	1																
C	6	2	2	2																
N	7	2	2	3																
O	8	2	2	4																
F	9	2	2	5																
Ne	10	2	2	6																
Na	11	2	2	6	1															
Mg	12	2	2	6	2															
Al	13	2	2	6	2	1														
Si	14	2	2	6	2	2														
P	15	2	2	6	2	3														
S	16	2	2	6	2	4														
Cl	17	2	2	6	2	5														
Ar	18	2	2	6	2	6														
K	19	2	2	6	2	6		1												
Ca	20	2	2	6	2	6		2												
Sc	21	2	2	6	2	6	1	2												
Ti	22	2	2	6	2	6	2	2												
V	23	2	2	6	2	6	3	2												
Cr	24	2	2	6	2	6	5	1												
Mn	25	2	2	6	2	6	5	2												
Fe	26	2	2	6	2	6	6	2												
Co	27	2	2	6	2	6	7	2												
Ni	28	2	2	6	2	6	8	2												
Cu	29	2	2	6	2	6	10	1												
Zn	30	2	2	6	2	6	10	2												
Ga	31	2	2	6	2	6	10	2	1											
Ge	32	2	2	6	2	6	10	2	2											
As	33	2	2	6	2	6	10	2	3											
Se	34	2	2	6	2	6	10	2	4											
Br	35	2	2	6	2	6	10	2	5											
Kr	36	2	2	6	2	6	10	2	6											
Rb	37	2	2	6	2	6	10	2	6			1								
Sr	38	2	2	6	2	6	10	2	6			2								
Y	39	2	2	6	2	6	10	2	6	1		2								
Zr	40	2	2	6	2	6	10	2	6	2		2								
Nb	41	2	2	6	2	6	10	2	6	4		1								
Mo	42	2	2	6	2	6	10	2	6	5		1								
Tc	43	2	2	6	2	6	10	2	6	6		1								
Ru	44	2	2	6	2	6	10	2	6	7		1								
Rh	45	2	2	6	2	6	10	2	6	8		1								
Pd	46	2	2	6	2	6	10	2	6	10										
Ag	47	2	2	6	2	6	10	2	6	10		1								
Cd	48	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2								
In	49	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	1							
Sn	50	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	2							
Sb	51	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	3							
Te	52	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	4							

(continuare)

Simbol	Z	Numărul şi distribuţia electronilor																		
		1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	6f	7s
J	53	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	5							
Xe	54	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6							
Cs	55	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6			1				
Ba	56	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6			2				
La	57	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6	1		2				
Ce	58	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	2	6			2				
Pr	59	2	2	6	2	6	10	2	6	10	3	2	6			2				
Nd	60	2	2	6	2	6	10	2	6	10	4	2	6			2				
Pm	61	2	2	6	2	6	10	2	6	10	5	2	6			2				
Sm	62	2	2	6	2	6	10	2	6	10	6	2	6			2				
Eu	63	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6			2				
Gd	64	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6	1		2				
Tb	65	2	2	6	2	6	10	2	6	10	9	2	6			2				
Dy	66	2	2	6	2	6	10	2	6	10	10	2	6			2				
Ho	67	2	2	6	2	6	10	2	6	10	11	2	6			2				
Er	68	2	2	6	2	6	10	2	6	10	12	2	6			2				
Tm	69	2	2	6	2	6	10	2	6	10	13	2	6			2				
Yb	70	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6			2				
Lu	71	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	1		2				
Hf	72	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	2		2				
Ta	73	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	3		2				
W	74	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	4		2				
Re	75	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	5		2				
Os	76	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	6		2				
Ir	77	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	9						
Pt	78	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	9		1				
Au	79	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		1				
Hg	80	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2				
Tl	81	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	1			
Pb	82	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	2			
Bi	83	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	3			
Po	84	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	4			
At	85	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	5			
Rn	86	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6			
Fr	87	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6			1
Ra	88	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6			2
Ac	89	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6	1		2
Th	90	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6	2		2
Pa	91	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	2	6	1		2
U	92	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	3	2	6	1		2
Np	93	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	5	2	6			2
Pu	94	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	6	2	6			2
Am	95	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	7	2	6			2
Cm	96	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	7	2	6	1		2
Bk	97	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	8	2	6	1		2
Cf	98	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	10	2	6			2
Es	99	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	11	2	6			2
Fm	100	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	12	2	6			2
Md	101	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	13	2	6			2
No	102	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6			2
Lw	103	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	1		2

(După A. Cotton şi G. Wilkinson)

SISTEMUL PERIODIC AL ELEMEN

Legendă

Element → Număr de ordine → Masa atomică →	$_{26}$Fe FIER 55,84	2 14 8 2 } Distribuția electronilor pe straturi

Perioada Electroni distinctivi	Straturi electronice	Ia	IIa	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	VI	
1 1s	K	$_{1}$H HIDROGEN 1,00797 1								
2 2s 2p	L K	$_{3}$Li LITIU 6,939 1 2	$_{4}$Be BERILIU 9,012 2 2							
3 3s 3p	M L K	$_{11}$Na SODIU 22,98 1 8 2	$_{12}$Mg MAGNEZIU 24,312 2 8 2							
4 4s 3d 4p	N M L K	$_{19}$K POTASIU 39,102 1 8 8 2	$_{20}$Ca CALCIU 40,08 2 8 8 2	$_{21}$Sc SCANDIU 44,95 2 9 8 2	$_{22}$Ti TITAN 47,90 2 10 8 2	$_{23}$V VANADIU 50,94 2 11 8 2	$_{24}$Cr CROM 51,99 1 13 8 2	$_{25}$Mn MANGAN 54,93 2 13 8 2	$_{26}$Fe FIER 55,84 2 14 8 2	$_{27}$Co COBA 58,
5 5s 4d 5p	O N M L K	$_{37}$Rb RUBIDIU 85,47 1 8 18 8 2	$_{38}$Sr STRONŢIU 87,62 2 8 18 8 2	$_{39}$Y YTRIU 88,905 2 9 18 8 2	$_{40}$Zr ZIRCONIU 91,22 2 10 18 8 2	$_{41}$Nb NIOBIU 92,90 1 12 18 8 2	$_{42}$Mo MOLIBDEN 95,94 1 13 18 8 2	$_{43}$Tc TEHNEŢIU [99] 2 13 18 8 2	$_{44}$Ru RUTENIU 101,07 1 15 18 8 2	$_{45}$R RO 102,
6 6s (4f) 5d 6p	P O N M L K	$_{55}$Cs CESIU 132,905 1 8 18 18 8 2	$_{56}$Ba BARIU 137,34 2 8 18 18 8 2	$_{57}$La* LANTAN 138,91 2 9 18 18 8 2	$_{72}$Hf HAFNIU 178,49 2 10 32 18 8 2	$_{73}$Ta TANTAL 180,94 2 11 32 18 8 2	$_{74}$W WOLFRAM 183,85 2 12 32 18 8 2	$_{75}$Re RENIU 186,2 2 13 32 18 8 2	$_{76}$Os OSMIU 190,2 2 14 32 18 8 2	$_{77}$Ir IRID 192,
7 7s (5f) 6d	Q P O N M L K	$_{87}$Fr FRANCIU [223] 1 8 18 32 18 8 2	$_{88}$Ra RADIU [226] 2 8 18 32 18 8 2	$_{89}$Ac** ACTINIU [227] 2 9 18 32 18 8 2						

Lantanide 4f	*	P O N M L K	$_{58}$Ce CERIU 140,12 2 8 20 18 8 2	$_{59}$Pr PRASEODIM 140,90 2 8 21 18 8 2	$_{60}$Nd NEODIM 144,24 2 8 22 18 8 7	$_{61}$Pm PROMETIU [147] 2 8 23 18 8 2	$_{62}$Sm SAMARIU 150,35 8 2 24 18 8 2	$_{63}$Eu EUROPIU 151,96 2 8 25 18 8 2	$_{64}$Gd GADOLINIU 157,25
Actinide 5f	* *	Q P O N M L K	$_{90}$Th TORIU 232,03 2 10 18 32 18 8 2	$_{91}$Pa PROTACTINIU [231] 2 9 20 32 18 8 2	$_{92}$U URANIU [238,03] 2 9 21 32 18 8 2	$_{93}$Np NEPTUNIU [237] 2 8 24 32 18 8 2	$_{94}$Pu PLUTONIU [242] 2 8 25 32 18 8 2	$_{95}$Am AMERICIU [243] 2 8 25 32 18 8 2	$_{96}$Cm CURIU [247]

Simbolurile scrise cu caracter diferit reprezintă elemente obţinute numai pe cale artificială.

LOR

	Ib	IIb	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIIIa
								$_{2}He$ HELIU 4,0026 — 2
			$_{5}B$ BOR 10,81 — 3 2	$_{6}C$ CARBON 12,01 — 4 2	$_{7}N$ AZOT 14,006 — 5 2	$_{8}O$ OXIGEN 15,999 — 6 2	$_{9}F$ FLUOR 18,99 — 7 2	$_{10}Ne$ NEON 20,183 — 8 2
			$_{13}Al$ ALUMINIU 26,98 — 3 8 2	$_{14}Si$ SILICIU 28,08 — 4 8 2	$_{15}P$ FOSFOR 30,97 — 5 8 2	$_{16}S$ SULF 32,06 — 6 8 2	$_{17}Cl$ CLOR 35,45 — 7 8 2	$_{18}Ar$ ARGON 39,948 — 8 8 2
2 16 8 2	$_{29}Cu$ CUPRU 63,54 — 1 18 8 2	$_{30}Zn$ ZINC 65,37 — 2 18 8 2	$_{31}Ga$ GALIU 69,72 — 3 18 8 2	$_{32}Ge$ GERMANIU 72,59 — 4 18 8 2	$_{33}As$ ARSEN 74,92 — 5 18 8 2	$_{34}Se$ SELENIU 78,96 — 6 18 8 2	$_{35}Br$ BROM 79,90 — 7 18 8 2	$_{36}Kr$ KRIPTON 83,80 — 8 18 8 2
0 18 18 8 2	$_{47}Ag$ ARGINT 107,86 — 1 18 18 8 2	$_{48}Cd$ CADMIU 112,40 — 2 18 18 8 2	$_{49}In$ INDIU 114,82 — 3 18 18 8 2	$_{50}Sn$ STANIU 118,69 — 4 18 18 8 2	$_{51}Sb$ ANTIMONIU 121,75 — 5 18 18 8 2	$_{52}Te$ TELUR 127,60 — 6 18 18 8 2	$_{53}J$ IOD 126,90 — 7 18 18 8 2	$_{54}Xe$ XENON 131,30 — 8 18 18 8 2
1 17 32 8 8 [illegible]	$_{79}Au$ AUR 196,96 — 1 18 32 18 8 2	$_{80}Hg$ MERCUR 200,59 — 2 18 32 18 8 2	$_{81}Tl$ TALIU 204,37 — 3 18 32 18 8 2	$_{82}Pb$ PLUMB 207,19 — 4 18 32 18 8 2	$_{83}Bi$ BISMUT 208,98 — 5 18 32 18 8 2	$_{84}Po$ POLONIU [210] — 6 18 32 18 8 2	$_{85}At$ ASTATIN [210] — 7 18 32 18 8 2	$_{86}Rn$ RADON [222] — 8 18 32 18 8 2

$_{66}Dy$ DISPROSIU [162,50] — 2 8 28 18 8 2	$_{67}Ho$ HOLMIU [164,93] — 2 8 29 18 8 2	$_{68}Er$ ERBIU [167,26] — 2 8 30 18 8 2	$_{69}Tm$ TULIU [168,93] — 2 8 31 18 8 2	$_{70}Yb$ YTERBIU [173,04] — 2 8 32 18 8 2	$_{71}Lu$ LUTEȚIU [174,97] — 2 9 32 18 8 2
$_{98}Cf$ CALIFORNIU [251] — 2 8 28 32 18 8 2	$_{99}Es$ EINSTEINIU [254] — 2 8 29 32 18 8 2	$_{100}Fm$ FERMIU [253] — 2 8 30 32 18 8 2	$_{101}Md$ MENDELEEVIU [256] — 2 8 31 32 18 8 2	$_{102}No$ NOBELIU [254] — 2 8 32 32 18 8 2	$_{103}Lr$ LAWRENȚIU [257] — 2 9 32 32 18 8 2

Lei 33

EDITURA TEHNICĂ